N° d'ordre : 161

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Christian SERVENS

MAÎTRE ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.

Contribution à l'étude de la réactivité des composés organostanniques allyliques

---

Soutenue le 14 janvier 1972 devant la Commission d'Examen :

MM. J. VALADE, Professeur, Doyen honoraire ..... *Président*
H. FELKIN, Directeur de Recherches au C.N.R.S.
J. MOULINES, Professeur ..... *Examinateurs*
M. PEREYRE, Maître de Conférences .....

— 1972 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547315_0015

N° d'ordre : 161

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Christian SERVENS

MAÎTRE ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.

Contribution à l'étude de la réactivité des composés organostanniques allyliques

---

Soutenue le 14 janvier 1972 devant la Commission d'Examen :

MM. J. VALADE, Professeur, Doyen honoraire ..... *Président*

H. FELKIN, Directeur de Recherches au C.N.R.S.
J. MOULINES, Professeur ..... } *Examinateurs*
M. PEREYRE, Maître de Conférences .....

— 1972 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes Parents,

A ma femme,

A Emmanuelle,

A Monsieur le Doyen Jacques VALADE

Professeur de Chimie Organique
à l'Université de Bordeaux

A Monsieur Michel PEREYRE

Maître de Conférences à
l'Université de Bordeaux

Ces recherches ont été développées au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Bordeaux I.

Monsieur le Doyen J. VALADE m'a accueilli dans son Laboratoire et a bien voulu présider mon jury de thèse ; qu'il me soit permis de lui exprimer mon attachement et ma respectueuse gratitude pour la sympathie et la bienveillance qu'il a toujours témoignées à mon égard.

Monsieur H. FELKIN, Directeur de Recherches au C.N.R.S., me fait le grand honneur de venir juger ce travail. Je le prie de bien vouloir croire à ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur J. MOULINES a accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je tiens à l'en remercier très sincèrement.

Monsieur M. PEREYRE, Maître de Conférences, a guidé sans relâche ces recherches. Il m'a fait profiter de son expérience en chimie et de son amitié toujours présente ; qu'il reçoive mes plus sincères remerciements.

Je remercie également tous mes camarades du Laboratoire pour la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée et l'esprit d'amitié qu'ils ont su créer. Je les associe tous à la réalisation de ce mémoire.

Je ne saurais oublier tous ceux qui ont été amenés à collaborer directement à ce travail et je les remercie pour leur efficacité et leur gentillesse.

Ce travail a bénéficié de l'aide de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine qu'il m'est agréable de remercier.

INTRODUCTION

L'étude de la nature et de la réactivité de la liaison métal-carbone des organométalliques allyliques M-C-C=C- a fait l'objet d'un grand nombre de travaux récents ; parmi les métaux envisagés, on peut noter que les investigations les plus poussées ont concerné le magnésium.

En série organostannique, un certain nombre de résultats ont montré que la liaison étain-carbone allylique, essentiellement covalente, présente une forte polarisibilité et une énergie de liaison relativement faible (environ 37 kcal/mole) (1,2) comparable à celle de la liaison Sn-H. Cependant, si la chimie des hydrures organostanniques a été particulièrement étudiée (3, 4, 5), il n'en est pas de même des organostanniques allyliques pour lesquels on peut attendre, pourtant, une forte réactivité. En ce qui concerne les réactions de substitution on peut surtout noter l'étude de l'halogénation et de l'hydrohalogénation surtout réalisée en vue de l'élucidation des mécanismes réactionnels (6, 7, 8). Sur le plan de la synthèse, les principaux travaux ont porté sur l'addition de l'allyltriéthylétain aux aldéhydes, qui permet d'atteindre aisément les alcools β-éthyléniques (10), ainsi que l'insertion d'anhydride sulfureux dans la liaison étain-carbone allylique (11).

Pour notre part, nous avons entrepris une étude de l'addition aux molécules non saturées, orientée d'une part sur les perspectives synthétiques nouvelles de ces réactifs, d'autre part sur les problèmes de mécanismes réactionnels.

Nous avons tout d'abord abordé le cas de composés renfermant des liaisons acétyléniques. Les résultats obtenus, et notamment la mise en évidence d'addition avec transposition allylique, nous ont alors amenés à réaliser une étude détaillée de l'addition aux aldéhydes ; l'aspect stéréo

chimique de ces réactions à également fait l'objet de développements particuliers. La mise en évidence de certaines réactions secondaires avec les aldéhydes α-halogénés nous a ensuite conduits à envisager la réactivité des esters α-halogénés. Enfin, nous avons considéré et discuté les différents mécanismes réactionnels susceptibles d'être mis en jeu au cours des transformations étudiées.

Notre travail sera divisé de la façon suivante :

PREMIERE PARTIE : REACTIVITE DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN ET DU SILICIUM VIS A VIS DE COMPOSES A LIAISONS ACETYLENIQUES OU ETHYLENIQUES ACTIVEES

Chapitre 1 :
Réactivité de dérivés allyliques de l'étain vis à vis de composés à liaisons acétyléniques ou éthyléniques activées

Chapitre 2 :
Réactions de dérivés allyliques du silicium avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle

DEUXIEME PARTIE : ADDITION DE DERIVES CROTYLIQUES DE L'ETAIN AUX ALDEHYDES ; ETUDE STEREOCHIMIQUE

Chapitre 1 :
Addition de dérivés crotyliques de l'étain aux aldéhydes

Chapitre 2 :
Etude stéréochimique de la réaction d'addition

TROISIEME PARTIE : REACTIONS DE SUBSTITUTION DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN AVEC DES ALDEHYDES ET ESTERS α-HALOGENES

Chapitre 1 :
Réactions de substitution de dérivés allyliques de l'étain avec des aldéhydes α-halogénés

Chapitre 2 :
Réactions de substitution de dérivés allyliques de l'étain avec des esters α-halogénés

QUATRIEME PARTIE : SUR LES MECANISMES DE REACTION DES COMPOSES ALLYLIQUES ORGANOSTANNIQUES

RESUME ET CONCLUSION

PARTIE EXPERIMENTALE

PREMIERE PARTIE

REACTIVITE DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN ET DU SILICIUM VIS-A-VIS DE COMPOSES A LIAISONS ACETYLENIQUES OU ETHYLENIQUES ACTIVEES

CHAPITRE I

REACTIVITE DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN VIS-A-VIS DE COMPOSES A LIAISONS ACETYLENIQUES OU ETHYLENIQUES ACTIVEES

On pouvait s'attendre à une faible réactivité des composés allyliques organostanniques vis-à-vis de substrats peu polaires, aussi les différents essais ont été réalisés à partir d'acétyléniques ou d'éthyléniques à caractère électrophile marqué.

Par la suite, nous avons tenté de généraliser ces premiers résultats aux cas des organosiliciés homologues.

I - ESTERS ET NITRILES ACETYLENIQUES

A- ACETYLENEDICARBOXYLATE DE METHYLE

1) Réaction avec l'allyltributylétain

L'allyltributylétain, mis à réagir avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle pendant 50 heures au reflux du toluène, conduit à un adduit isolé par distillation ($E_{0,2}$= 145°) avec un rendement de 60 %.

$$(C_4H_9)_3Sn-CH_2-CH=CH_2 + CH_3OOC-C\equiv C-COOCH_3 \xrightarrow{120°,\ 50\ h}$$

$$CH_3OOC-\underset{\displaystyle CH_2-CH=CH_2}{\overset{|}{C}}=C\left[Sn(C_4H_9)_3\right]COOCH_3$$

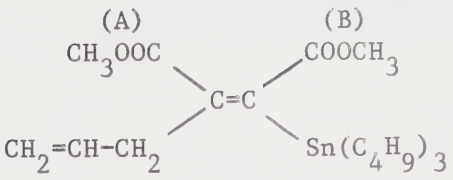
A la suite de ce premier résultat, deux problèmes particuliers ont retenu notre attention :

a/la détermination de la stéréochimie de la réaction d'addition, ce qui implique l'étude de la configuration au niveau de la double liaison.

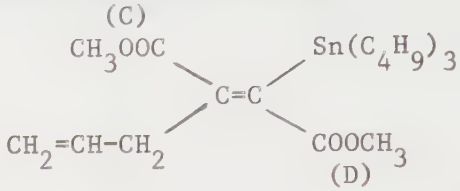
b/l'éventualité d'intervention d'une transposition allylique, qui ne peut être mise en évidence avec l'allyltributylétain, mais pourrait l'être à partir du crotyltributylétain $(C_4H_9)_3SnCH_2CH=CHCH_3$.

a) Tentatives de détermination de la stéréochimie d'addition

L'adduit stannique peut exister sous 2 formes :



Isomère CIS



Isomère TRANS

- *Etude par voie physicochimique*

Le spectre RMN de l'adduit (étalement de 50 Hz) montre dans la région de 3,7 à 3,8 ppm la présence de 2 singulets très intenses et de 2 autres singulets légèrement plus blindés, mais très faibles en intensité.

Une telle observation entraîne les remarques suivantes :

- Si les 2 isomères CIS et TRANS sont présents, on est en mesure d'attendre dans le spectre RMN, plus de 2 singulets. En effet, les protons des groupes méthyles Ha et Hb d'une part, Hc et Hd d'autre part, sont inéquivalents.

- Il est raisonnable dans ces conditions de penser à la présence d'un isomère très majoritaire.

Une étude en CPV de l'adduit confirme cette hypothèse. Les colonnes suivantes ont été employées :(AEROPAK $\theta = 210°$; A 1200 et SILICONE 5 %, $\theta = 270°$; FM 5750).

Nous observons un pic unique et très symétrique dans les deux cas, ce qui confirme le résultat précédent.

Cependant, à ce niveau, aucune donnée ne nous permet de préciser de quel isomère il s'agit.

Nous avons donc tenté une caractérisation par voie chimique.

- *Etude par voie chimique*

La caractérisation par voie chimique de l'isomère stannique peut se concevoir selon deux voies :

- au niveau de la liaison Sn-C par une scission sélective
- au niveau des fonctions esters.

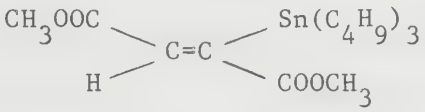
. *essais de scission de la liaison Sn-C*

* méthanolyse

Il a été montré au Laboratoire que des composés comportant une liaison Sn-C en α d'une fonction ester (ou nitrile) peuvent réagir avec le méthanol selon (12) :

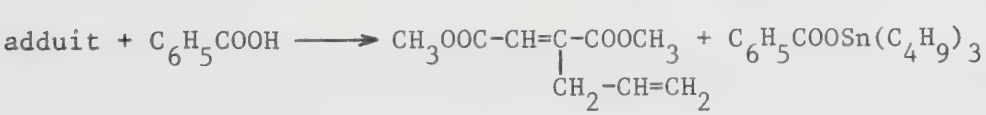
Nous avons tenté de scinder la liaison Sn-C de l'adduit par le méthanol, dans le but d'élucider par RMN la stéréochimie du produit purement organique.

En fait, nous n'avons observé aucune réaction au reflux du méthanol ; ce résultat est en accord avec les essais négatifs enregistrés par J.P. QUINTARD (13) lors de la méthanolyse de :



* action de l'acide benzoïque

J.P. QUINTARD (13) avait réussi à faire réagir l'ester organostannique ci-dessus avec l'acide benzoïque. C'est la raison pour laquelle nous avons tenté de réaliser le même type de réaction dans le cas présent :



A 120° pendant 25 h, dans le toluène, l'acide benzoïque en excès provoque effectivement le clivage de la liaison Sn-C.

Cependant, la réaction est incomplète ; nous récupérons par distillation, une fraction organique et une fraction identifiée au benzoate de tributylétain (RMN et IR).

La fraction organique analysée par RMN et CPV, contient plusieurs produits que nous avons tenté de séparer, sans succès par CPV préparative.

* transformation en composés siliciés homologues

D. SEYFERTH et ses collaborateurs (14,15) ont observé une réaction de transmétallation entre un organostannique vinylique et un lithien, ou encore le lithium, avec rétention de configuration :

$$\equiv Sn\text{-}R + R'Li \longrightarrow \equiv Sn\text{-}R' + RLi$$

$$\equiv Sn\text{-}R + 2Li \longrightarrow \equiv Sn\text{-}Li + RLi$$

$$RLi + (CH_3)_3SiCl \longrightarrow (CH_3)_3SiR + LiCl$$

$$(R = -CH{=}CH\text{-}CH_3)$$

Nous avons essayé d'effectuer la réaction avec l'adduit stannique, suivant le schéma :

$$CH_3OOC\text{-}C(CH_2\text{-}CH{=}CH_2){=}C\left[Sn(C_4H_9)_3\right]COOCH_3 + RLi \longrightarrow CH_3OOC\text{-}C(CH_2\text{-}CH{=}CH_2){=}C(Li)COOCH_3 + (C_4H_9)_3SnR$$

$$(R = CH_3,\ C_6H_5)$$

puis :

$$CH_3OOC\text{-}C(CH_2\text{-}CH{=}CH_2){=}C(Li)COOCH_3 + (CH_3)_3SiCl \longrightarrow CH_3OOC\text{-}C(CH_2\text{-}CH{=}CH_2){=}C\left[Si(CH_3)_3\right]COOCH_3 + LiCl$$

Cette réaction a échoué, ainsi qu'une série d'essais parallèles avec le lithium métallique.

On récupère en partie les produits de départ ainsi que plusieurs produits renfermant des liaisons éthyléniques ; ces derniers n'ont pu être séparés du chlorure de tributylétain.

. *essais de transformation des fonctions esters*

* saponification

En réalisant cet essai, on espérait pouvoir transformer le diester stannique en diacide correspondant (certainement d'ailleurs, avec perte du groupe organostannique), et ensuite l'identifier à la série maléique ou fumarique.

Nous avons obtenu une huile que nous ne sommes pas parvenus à caractériser.

* réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium

Une réduction de l'adduit par un excès d'hydrure de lithium et d'aluminium peut conduire à un diol selon :

L'étude en infrarouge du diol aurait pu permettre une détermination de la configuration puisque l'on attend que le diol cis soit chelaté, alors que le diol trans ne peut être associé que de façon intermoléculaire.

Cette réduction a échoué. Nous observons après distillation une fraction organique non identifiée contenant six produits (CPV), une fraction identifiée à l'hydrure de tributylétain (IR, RMN) et une fraction stannique indistillable.

Aucun diol n'a pu être mis en évidence.

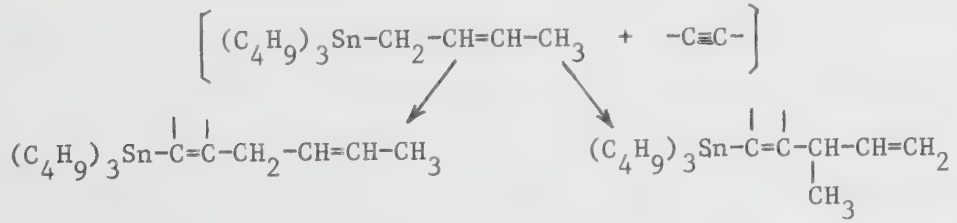
En définitive, aucun des essais que nous ayons tenté en vue de la détermination chimique de la configuration de l'adduit de l'allyltributylétain avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle n'a conduit à un résultat exploitable.

Nous reprendrons plus loin le problème de la stéréochimie en abordant le cas de l'addition au cyanoacétylène.

b) Mise en évidence d'une transposition allylique

Une telle éventualité ne peut pas être mise en évidence dans le cas de l'allyltributylétain.

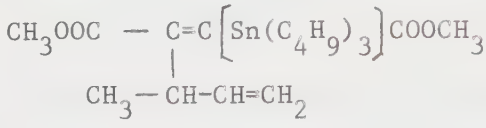
Par contre, si l'on choisit d'utiliser le crotyltributylétain, la nature de l'adduit permettra de répondre à cette question :



pas de transposition — transposition allylique

Le crotyltributylétain et l'acétylènedicarboxylate de méthyle sont mis à réagir en quantités équimolaires dans un bain d'huile porté à 120° pendant 75 heures, le solvant étant le toluène.

Nous recueillons par distillation ($E_{0,2}$ = 140-145°), un produit qui correspond à l'adduit (Rdt : 35 %) :



Nous n'observons aucune trace d'adduit non transposé.

Notons que, ici encore, le spectre RMN indique la présence d'un seul isomère (2 singulets $COOCH_3$). L'étude en CPV, dans les mêmes conditions que pour l'adduit de l'allyltributylétain, le confirme.

2) Conclusion

L'allyltributylétain et le crotyltributylétain réagissent avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle, selon une réaction d'addition accompagnée d'une transposition allylique (16).

Nous avons tenté de déterminer l'isomérie de configuration de la double liaison des adduits formés ; nos efforts se sont révélés vains.

La discussion sur le mécanisme de la réaction sera abordée dans la dernière partie de ce travail.

B - DICYANOACETYLENE

Il est connu que le dicyanoacétylène possède une grande réactivité vis-à-vis de nombreux composés nucléophiles (17).

En effet, la triple liaison est rendue très électrophile par la présence de groupes nitriles fortement attracteurs d'électrons.

Nous avons effectué une série d'essais avec l'allyltributylétain, mais aucun adduit n'a pu être isolé ou mis en évidence. Les réactifs de départ réagissent beaucoup trop violemment.

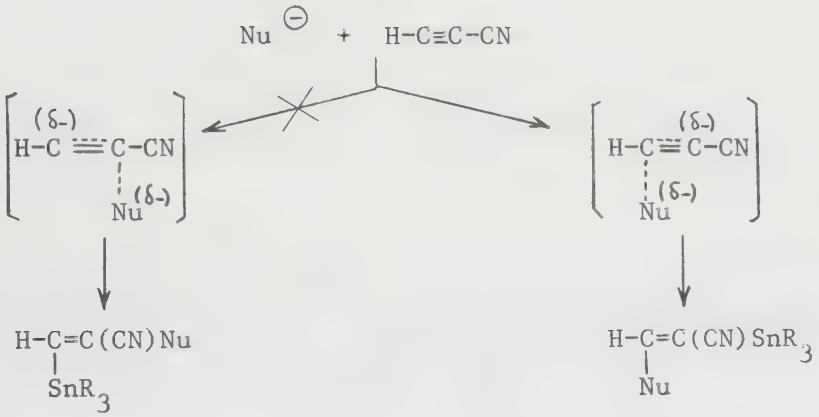
A température ambiante, et en milieu très dilué (toluène) nous observons la formation systématique de produits très lourds, vraisemblablement des polymères.

C - PROPIOLONITRILE : réaction avec l'allyltributylétain

1) Hypothèses de travail

- l'addition des organostanniques allyliques sur les triples liaisons activées est vraisemblablement due à une addition nucléophile de la partie allylique du réactif.

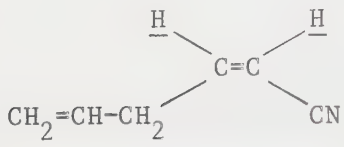
Dans le cas du cyanoacétylène, on attend en principe la seule formation de nitrile α-stannique favorisée par l'effet stabilisant du groupe CN :



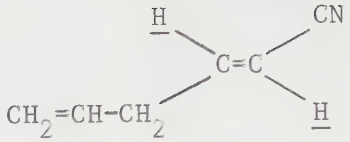
- J.P. QUINTARD (13) a montré au Laboratoire qu'un nitrile α-stannique similaire est clivé par le méthanol avec rétention de configuration :

On peut donc espérer qu'un éventuel adduit de l'allyltributylétain sur le propiolonitrile aura la structure d'un nitrile α-stannique et

que son produit de méthanolyse :



ou



pourra être facilement identifié par RMN, notamment au niveau des constantes de couplage J(H H) cis ou trans.

2) Résultats expérimentaux

Les expériences décrites sont réalisées en tube scellé, dans un autoclave, à la température de 100°.

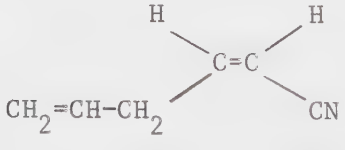
L'allyltributylétain et le propiolonitrile sont mis à réagir en quantités équimolaires pendant 40 heures.

Les fractions suivantes, isolées par distillation, sont caractérisées.

- Fraction 1 : recueillie dans un piège à (-80°) sous un vide de 0,2 mm.

Cette fraction contient 2 produits dont le propiolonitrile de départ (CPV sur une colonne silicone 10 % - θ = 100°, FM 5750). Après avoir éliminé le propiolonitrile par distillation, nous avons cherché à déterminer la structure de l'autre produit. Nous l'avons résolue grâce aux techniques d'IR, RMN et spectrométrie de masse.

Ce dérivé est le nitrile α-éthylénique (Rdt : 60 %) :



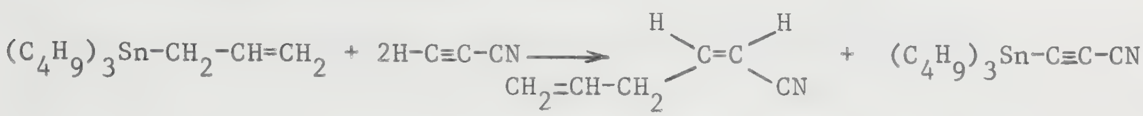
- Fraction 2 : ($E_{0,3}$ = 95°) Cette fraction est identifiée par CPV à l'allyltributylétain (Silicone 5 %, θ = 150°, FM 5750).

- Fraction 3 : ($E_{0,3}$ = 130°) IR, RMN et analyse sont en accord avec le nitrile β-stannique : $(C_4H_9)_3Sn-C \equiv C-CN$. Pour confirmer cette hypothèse de structure, nous avons synthétisé un échantillon de référence par action du méthoxytributylétain sur le propiolonitrile (18) selon :

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + H-C \equiv C-CN \longrightarrow (C_4H_9)_3Sn-C \equiv C-CN + CH_3OH$$

Les deux produits sont identiques en tout point.

Cette série d'observations permet l'établissement de l'équation réactionnelle :

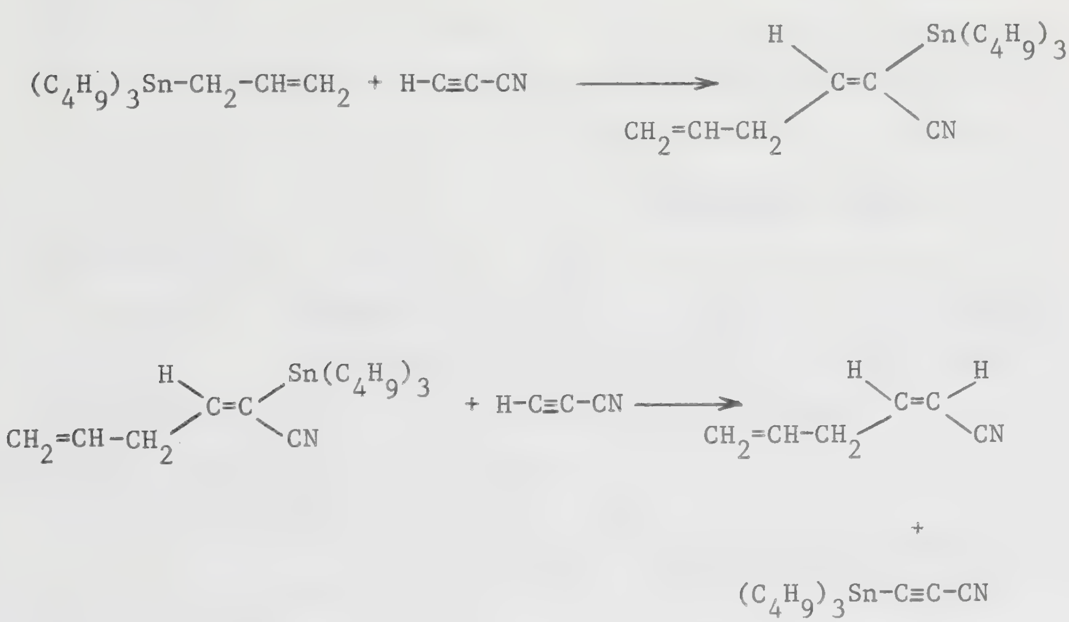


Rdt : 60 %

3) Interprétation des résultats

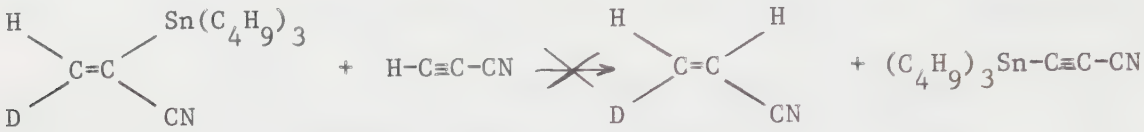
a) Première hypothèse

La formation du nitrile pourrait s'expliquer par une trans addition de l'allyltributylétain au propiolonitrile, suivie d'une scission de la liaison Sn-C par le proton acide d'une seconde molécule d'acétylénique selon le schéma :



Pour confirmer une telle hypothèse qui, si elle se vérifiait serait en faveur d'une trans addition, nous avons tenté de mettre en évidence la scission d'une liaison Sn-C du même type par le propiolonitrile .

L'adduit "trans" du deutériure de tributylétain au propiolonitrile (18,19) a été mis à réagir avec le propiolonitrile en tube scellé à 100° pendant 40 heures. Au bout de ce temps, on récupère les produits de départ.

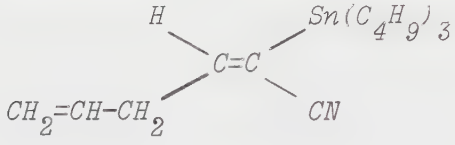


La coupure de la liaison Sn-C n'est pas observée.

Ce résultat semble donc en désaccord avec notre première hypothèse.

Remarque :

Bien qu'en réalité, l'adduit postulé :

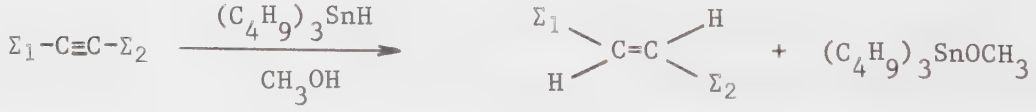


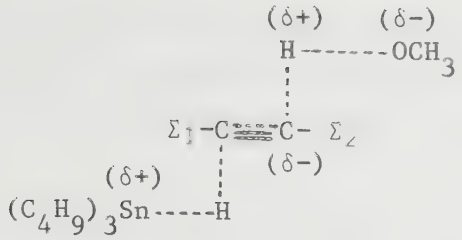
ne soit pas exactement celui qui ait servi à cette tentative de vérification, il nous semble assez improbable que le remplacement d'un deutérium par un groupe allyle favorise si fortement la réaction d'échange avec le propiolonitrile.

b) Deuxième hypothèse

On est amené ici à considérer un mécanisme qui ne passerait pas par l'intermédiaire d'un adduit, et qui, par conséquent, ne pourrait apporter d'informations sur la stéréochimie de l'addition.

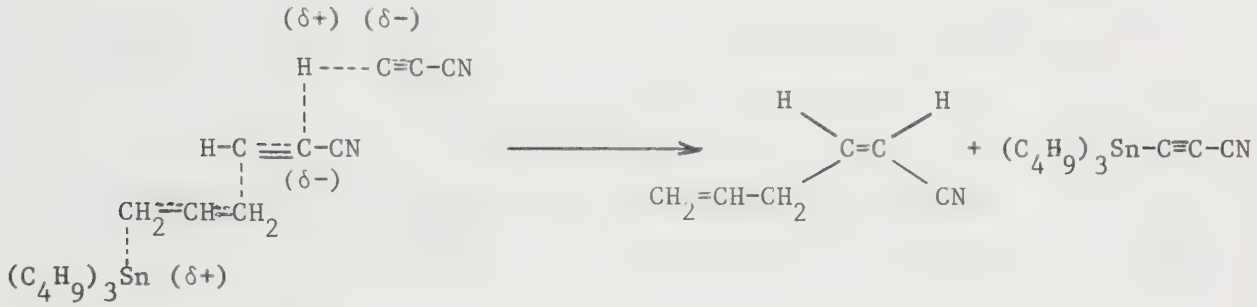
Il faut rappeler que J.P. QUINTARD (13), pour expliquer la réduction de l'acétylènedicarboxylate de méthyle par l'hydrure de tributylétain dans le méthanol, a été amené à conclure à une addition nucléophile avec assistance électrophile du méthanol.





En effet, la réduction est quantitative bien que l'adduit que l'on peut isoler en l'absence de méthanol, ne réagisse absolument pas avec ce dernier.

Nous pouvons envisager un mécanisme du même type avec participation du propiolonitrile au niveau de l'état de transition :



Un tel mécanisme conduisant à une trans addition, a déjà été envisagé dans le domaine de l'addition du méthanol aux triples liaisons (20,21) ainsi que dans le cas de l'addition d'acide chlorhydrique aux triples liaisons (22, 23).

Il serait intéressant de poursuivre l'étude de cette réaction particulière, notamment sur le plan de la cinétique afin de déterminer l'ordre de la réaction par rapport au propiolonitrile.

Résumé et conclusion

Nous avons mis en évidence un aspect nouveau de la réactivité de l'allyltributylétain se traduisant par une réaction d'addition à un diester acétylénique.

Un seul isomère de configuration de la double liaison est formé ; nous avons tenté, sans succès, de déterminer la stéréochimie de la réaction.

Les essais de généralisation de ce résultat à d'autres composés acétyléniques fonctionnels n'ont pas donné les résultats espérés.

Nous observons cependant une réaction intéressante de l'allyltributylétain avec le propiolonitrile.

II - ESTERS ET NITRILES α-ETHYLENIQUES

A la suite de la mise en évidence de la réaction d'addition de l'allyltributylétain avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle, il était intéressant d'étudier le comportement de ce composé vis-à-vis d'oléfines possédant des doubles liaisons à caractère électrophile marqué.

A- ESTERS α-ETHYLENIQUES

Nous avons tenté :

- soit d'isoler l'adduit éventuel
- soit de le caractériser par scission de la liaison Sn-C à l'aide du méthanol, au fur et à mesure de sa formation.

1) Fumarate de méthyle

Le fumarate de méthyle et l'allyltributylétain sont mis à réagir pendant 64 heures à 120° en tube scellé (le solvant est le toluène).

Aucun adduit n'est mis en évidence ; on note uniquement une isomérisation partielle du fumarate de méthyle en maléate de méthyle.

2) Maléate de méthyle

Le maléate de méthyle, dans les mêmes conditions, ne réagit pas avec l'allyltributylétain.

B - NITRILES α-ETHYLENIQUES

1) Fumaronitrile

Un mélange d'allyltributylétain et de fumaronitrile dans le toluène est chauffé pendant 3 heures à 200° en tube scellé.

Aucun adduit n'est isolé.

Après départ du toluène, on observe un résidu indistillable. D'autres essais, effectués dans des conditions plus douces, n'ont pas donné d'amélioration.

2) Tétracyanoéthylène

Le tétracyanoéthylène présente une réactivité exceptionnelle due à l'électrophilie très forte de la double liaison (24).

L'allyltributylétain réagit très violemment avec le tétracyanoéthylène à température ambiante.

Nous avons réalisé des expériences en opérant dans plusieurs solvants (benzène, méthanol, éther, heptane) et à différentes températures (0 à -60°).

Dans tous les cas, nous isolons un polymère bleu foncé infusible que nous n'avons pas cherché à identifier.

CHAPITRE II

REACTIONS DE DERIVES ALLYLIQUES DU SILICIUM AVEC L'ACETYLENEDICARBOXYLATE DE METHYLE

Nous abordons, dans ce chapitre, l'étude de la réactivité de dérivés allyliques du silicium vis-à-vis du diester acétylénique.

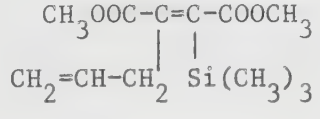
Il était intéressant, en effet, de pouvoir effectuer une comparaison avec les organostanniques homologues.

La réactivité moindre des silanes a nécessité la mise au point dans un premier temps, de conditions opératoires adéquates.

I - ACTION DE L'ALLYLTRIMETHYLSILANE

L'allyltriméthylsilane et l'acétylènedicarboxylate de méthyle réagissent difficilement à pression atmosphérique.

Ces 2 réactifs, en quantités équimoléculaires, sont chauffés pendant 6 jours dans un bain d'huile à 110° ; on obtient un produit qui possède les caractéristiques de l'adduit attendu :



Nous avons effectué plusieurs essais afin de déterminer les conditions opératoires optimales de cette réaction.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

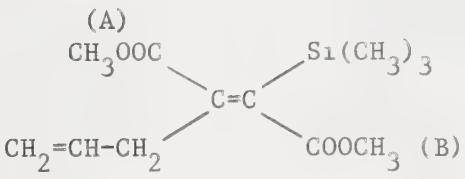
Conditions	Temps	Temp. °C	Rdt %
pression atmosphérique	3 jours	110	3
	6 jours	110	6
tube scellé	2 h	180	18
	4 h	180	31
	9 h	180	23

Réaction de l'allyltriméthylsilane avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle

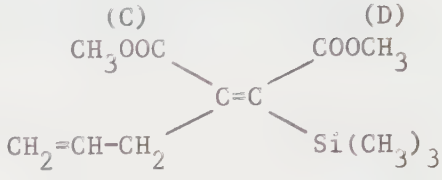
Aspect stéréochimique de la réaction

Le problème de la stéréochimie de cette réaction se pose dans les mêmes termes que précédemment.

L'adduit peut exister sous 2 formes :



TRANS



CIS

Il semble bien que nous soyons ici en présence des 2 isomères. En effet :

- le spectre RMN comporte 4 singulets dûs aux protons HA, HB HC et HD inéquivalents dans les 2 isomères, ainsi que 2 singulets dûs aux protons des groupes triméthylsilyl.

L'intégration indique un rapport 50/50.

- l'analyse par CPV de l'adduit indique également la présence de 2 isomères dans un rapport 50/50 (Colonnes CARBOWAX, θ = 270° et SILICONE 5 % , θ = 210° ; FM 5750).

Nous n'avons pas réussi à séparer ces 2 isomères par CPV préparative, aussi avons nous essayé de recouper ce résultat par voie chimique :

Essai de réaction d'échange avec le méthoxytributylétain

Les réactions d'échange entre un dérivé silicié α-fonctionnel et un alcoxytriorganoétain ont été mises au point au Laboratoire (25, 26) :

$$R_3SnOR' + R''_3Si-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\Sigma \longrightarrow R_3Sn-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\Sigma + R''_3SiOR'$$

Une réaction de ce type devrait donc conduire à l'adduit stannique allylique décrit précédemment (en principe sous forme de deux isomères).

Différents essais ont été effectués en présence de solvants basiques (hexaméthylphosphotriamide et diméthylformamide), en général efficaces pour ce type de transformation : après chauffage pendant 15 h à 150°, nous

récupérons l'adduit de départ.

Aucun adduit stannique n'a pu être caractérisé.

Nous avons, pour les mêmes raisons que précédemment, étudié la réaction du crotyltriméthylsilane avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle.

II - ACTION DU CROTYLTRIMETHYLSILANE

Un mélange de crotyltriméthylsilane et d'acétylènedicarboxylate de méthyle est chauffé pendant 4 h à 180°, en tube scellé, le solvant étant le cyclohexane.

Nous avons isolé une fraction qui s'est avérée être l'adduit silicié correspondant à une transposition allylique totale (Rdt : 15 %), selon l'équation :

$$(CH_3)_3Si\text{-}CH_2\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH_3 + CH_3OOC\text{-}C\equiv C\text{-}COOCH_3 \longrightarrow CH_3OOC\text{-}\underset{\substack{|\\ CH_2=CH\text{-}CH\text{-}CH_3}}{C}\text{=}C\left[Si(CH_3)_3\right]COOCH_3$$

Nous venons de voir que l'adduit résultant de l'addition de l'allyltriméthylsilane à l'acétylènedicarboxylate de méthyle existait sous deux formes, cis et trans : il semble qu'il en soit de même pour cet adduit.

- les deux singulets situés vers 0,05 ppm peuvent être attribués aux groupes $(CH_3)_3Si$ des deux formes isomères. Cependant, la CPV révèle un pic unique et parfaitement symétrique ; les 2 isomères pourraient avoir un temps de rétention identique avec la colonne employée.

III - CONCLUSION

L'allyltriméthylsilane et le crotyltriméthylsilane forment des adduits avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle.

La réaction d'addition est, comme dans le cas des dérivés de l'étain, accompagnée de transposition allylique totale.

Cependant, contrairement au cas des organostanniques allyliques, l'addition ne semble pas stéréospécifique.

DEUXIEME PARTIE

ADDITION DE DERIVES CROTYLIQUES DE L'ETAIN AUX ALDEHYDES ; ETUDE STEREOCHIMIQUE

La mise en évidence d'une transformation allylique au cours de l'addition aux triples liaisons, décrite précédemment, nous a incités à vérifier la généralité de ce phénomène dans le cas des aldéhydes.

Nous avons donc étudié cette réaction à l'aide du crotyltributylétain et envisagé son déroulement stéréochimique (16).

La discussion sur les mécanismes réactionnels ne sera abordée que dans la dernière partie.

CHAPITRE I

ADDITION DE DERIVES CROTYLIQUES DE L'ETAIN AUX ALDEHYDES

I - MISE EN EVIDENCE D'UNE TRANSPOSITION ALLYLIQUE

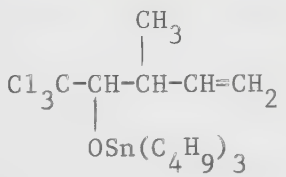
Les essais ont été réalisés à l'aide du crotyltributylétain et des aldéhydes suivants : chloral, bromal, dichloracétaldéhyde, benzaldéhyde et para-chlorobenzaldéhyde.

La configuration du crotyltributylétain utilisé est essentiellement trans (∿90 %) (Silicone 10 %, θ = 150°, FM 5750).

A- REACTION DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AVEC LE CHLORAL

1) Résultats expérimentaux

A partir d'un mélange de chloral et de crotyltributylétain chauffé pendant 10 heures à 120°, on isole un produit ($E_{0,2}$= 140°) dont la structure, déterminée par les voies physicochimiques, correspond à l'adduit (Rdt : 75 %) :

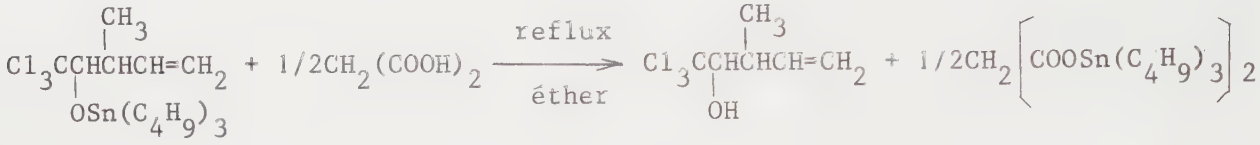


Afin de confirmer ce résultat, nous avons effectué quelques transformations à partir du produit d'addition.

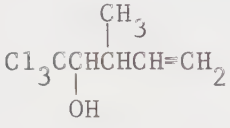
2) Confirmation de structure

a/ Transformation de l'adduit en alcool correspondant

L'alcool est obtenu selon la méthode décrite par W.P. NEUMANN (10). Cette méthode consiste à traiter l'adduit par une quantité stoechiométrique d'acide malonique en solution dans l'éther selon l'équation :

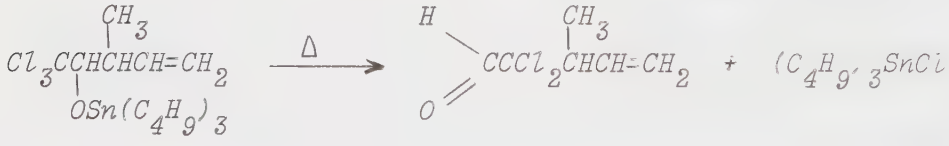


L'alcool est isolé par distillation avec un rendement de 75 %. Sa structure est établie par IR et RMN :



Remarque :

Il faut noter, dès à présent, le comportement particulier de cet adduit à la chaleur. Nous avons mis en évidence une réaction de décomposition selon l'équation globale :

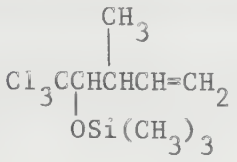


Lors de l'expérience décrite ci-dessus, nous avons obtenu des traces d'aldéhyde dichloré. L'étude de cette réaction secondaire sera abordée dans la troisième partie.

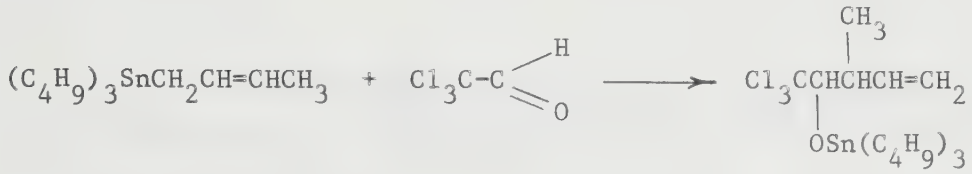
b/ Echange avec le chlorotriméthylsilane

Il a été montré au Laboratoire (25,26) que les alcoxytriorganoétains réagissaient avec les halogénosilanes selon :

Nous avons transformé l'adduit selon cette voie en le traitant par un excès de chlorotriméthylsilane pendant 10 jours à 140°. L'alcoxysilane suivant est isolé :



On peut conclure de cet ensemble de faits expérimentaux que la réaction d'addition se fait avec transposition allylique totale selon :

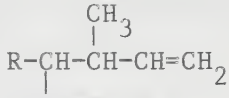
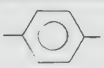


B - REACTIONS DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AVEC D'AUTRES ALDEHYDES

Le crotyltributylétain réagit également avec d'autres aldéhydes pour former des adduits à structure transposée.

Les caractéristiques physicochimiques des alcoxyétains ainsi que des alcools correspondants sont décrites dans la partie expérimentale.

TABLEAU I

R =	Conditions	 Rdt %
Cl_3C-	100 h, 20° 10 h, 120°	50 75
Br_3C-	100 h, 20	*
Cl_2HC-	100 h, 20	25*
	3 h, 200° 16 h, 200°	60 73
Cl- 	10 h, 200°	70

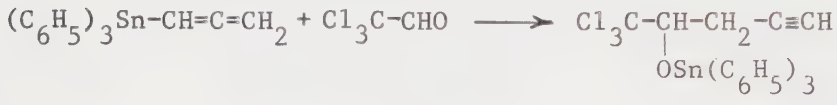
* Ces alcoxyétains sont instables à la chaleur ; dans le cas où R=-CBr_3 l'adduit n'est pas isolé. Il est caractérisé sous forme d'alcool après traitement à l'acide malonique.

II - CONCLUSION

La réaction d'addition du crotyltributylétain avec les aldéhydes se fait donc avec transposition allylique.

La transposition est totale ; en effet, nous n'observons à aucun moment, d'addition directe du groupement crotyle sur la fonction carbonyle.

Un retournement de structure analogue a été obtenu, par la suite, par M. LE QUAN (27) dans le cas de la réaction de l'allényltriphénylétain avec le chloral ; cet auteur obtient uniquement des adduits possèdant une structure propargylique :



CHAPITRE II

ETUDE STEREOCHIMIQUE DE LA REACTION D'ADDITION

Nous venons de voir que la réaction d'addition du crotyltributylétain avec les aldéhydes est accompagnée de transposition allylique :

$$(C_4H_9)_3SnCH_2CH{=}CHCH_3 + R\text{-}CHO \longrightarrow RCH(CH_3)CH{=}CH_2 \quad (OSn(C_4H_9)_3)$$

En réalité, on peut attendre que le produit d'addition se présente sous deux formes isomères, de configuration thréo et érythro. De plus, il est important de remarquer qu'un problème d'isomérie se pose également au niveau de l'organostannique qui peut avoir la configuration cis ou trans.

Nous avons donc cherché à déterminer la stéréochimie de la réaction d'addition.

Pour celà, nous avons disposé au départ de crotyltributylétain issu de deux modes d'obtention différents :

- l'un par action du tributylstannylsodium, dans l'ammoniac liquide, sur le chlorure de crotyle de configuration trans : on obtient ainsi un mélange composé approximativement de 90-95 % d'isomère trans et de 5-10 % d'isomère cis.

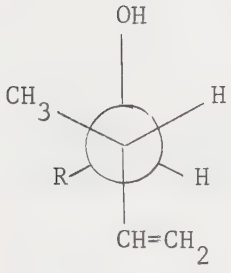
- l'autre par action du chlorure de crotylmagnésium sur l'oxyde de tributylétain conduit à environ 60 % d'isomère trans et 40 % d'isomère cis.

Malheureusement, nous n'avons pas pu disposer de l'isomère cis pur, ou tout au moins d'un mélange plus enrichi.

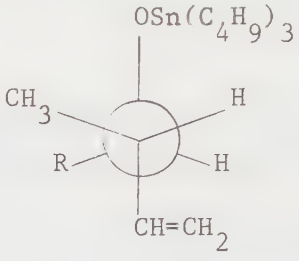
Avant d'analyser plus en détail les résultats expérimentaux il est nécessaire d'indiquer de quelle façon nous avons pu attribuer la configuration des différents produits obtenus.

Pour des raisons de commodité, l'étude a été effectuée sur les alcools correspondants aux adduits initiaux ; cette simplification ne pose pas de nouveaux problèmes stéréochimiques car la transformation a lieu au niveau de la liaison Sn-O et par conséquent respecte les configurations.

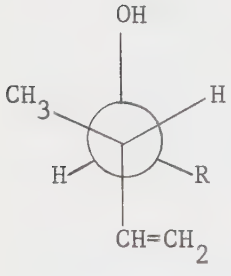
Dans ce qui va suivre, nous désignerons par "thréo" l'alcool :



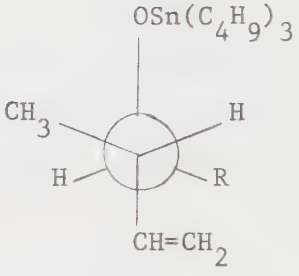
provenant de l'adduit



et "érythro" l'alcool :



provenant de l'adduit



I - REACTION D'ADDITION DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AU CHLORAL ET AU DICHLOROACETALDEHYDE

A - ANALYSE DES ALCOOLS DIASTEREOISOMERES PAR CPV

1) Résultats antérieurs

Y. GAULT et H. FELKIN (28) ont déjà montré que, dans un tel type d'alcool, où le groupe vinyle est susceptible de former une liaison

hydrogène intramoléculaire avec l'hydroxyle, le diastéréoisomère le plus retenu en CPV, en utilisant une colonne polaire comme le polypropylèneglycol (PPG), possède toujours la configuration érythro.

Ce résultat s'applique notamment à l'alcool :

$CH_3CH(OH)CH(CH_3)CH=CH_2$ c'est-à-dire au cas où R = CH_3

2) Méthode d'identification

Nous obtenons, pour notre part, une bonne séparation des isomères de l'alcool trichloré sur une telle colonne PPG ($\theta = 150°$, PPG, FM 5750).

Cependant, pour éviter toute extrapolation hasardeuse, il était indispensable de confirmer ce résultat par une autre voie, dans le cas où R = CCl_3.

Nous avons pensé, pour celà, effectuer une réduction de l'alcool trichloré en alcool méthylé par une voie ne modifiant pas les configurations.

L'alcool méthylé de référence est synthétisé suivant la méthode décrite dans la littérature (29), par action de l'acétaldéhyde sur le chlorure de crotylmagnésium (proportion de diastéréoisomères 50/50).

Il suffit ensuite pour identifier les isomères thréo et érythro de comparer les chromatogrammes des alcools de référence et de l'alcool méthylé obtenu après réduction de l'homologue trichloré.

Remarque :

L'identification a nécessité pour être indiscutable, la présence d'un isomère très majoritaire dans l'alcool trichloré de départ. Nous décrivons plus loin (p. 40) la synthèse de cet alcool très enrichi en un des isomères (96 %).

Réduction de l'alcool trichloré

La réduction est réalisée par l'intermédiaire de l'hydrure de tributylétain (30, 31, 32). Cet agent réducteur permet d'effectuer la réduction en 3 étapes successives.

Le schéma réactionnel est le suivant :

(a) $Cl_3C-\underset{OH}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-CH=CH_2 + (C_4H_9)_3SnH \xrightarrow{15h,\ 20^\circ} Cl_2HC-\underset{OH}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-CH=CH_2 + (C_4H_9)_3SnCl$

$96^* : 4$ $\qquad$ $96^* : 4$

(b) $Cl_2HC-\underset{OH}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-CH=CH_2 + (C_4H_9)_3SnH \xrightarrow{2h,\ 100^\circ} ClH_2C-\underset{OH}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-CH=CH_2 + (C_4H_9)_3SnCl$

$96 : 4^*$

(c) $ClCH_2-\underset{OH}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-CH=CH_2 + (C_4H_9)_3SnH \xrightarrow[+\varepsilon\ AIBN]{15h,\ UV.} CH_3-\underset{OH}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-CH=CH_2 + (C_4H_9)_3SnCl$

$95^* : 5$

Nous indiquons pour chaque réaction , effectuée séparément, le rapport des isomères formés ainsi que l'isomère (*) le moins retenu.

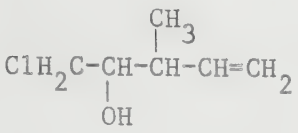
Détermination de structure

- Réaction (a) : la réaction est exothermique. L'alcool dichloré obtenu est identifié par RMN et CPV et par comparaison avec l'échantillon isolé lors de la réaction du crotyltributylétain avec le dichloroacétaldéhyde.

A l'issue de la réaction, il ne reste plus d'alcool trichloré de départ.

- Réaction (b) : la réduction du deuxième atome de chlore est plus difficile. Il faut chauffer les réactifs 2 heures à 100° pour que la réaction soit complète (plus d'alcool dichloré en CPV).

La structure de l'alcool est déterminée par RMN :



- Réaction (c) : la dernière réduction est plus difficile. On utilise l'AIBN, initiateur efficace de ce type de réaction radicalaire, ainsi que les radiations ultraviolettes.

La structure de l'alcool méthylé est confirmée par référence avec celle de l'échantillon authentique, préparé selon la méthode décrite par J.D. ROBERTS et W.G. YOUNG (29).

La comparaison des chromatogrammes (*) de ces deux alcools donne les résultats suivants :

.échantillon de référence : l'isomère le moins retenu est l'isomère thréo.
.échantillon obtenu par réduction de l'alcool trichloré : l'isomère le moins retenu est l'isomère majoritaire (96 %).

CONCLUSION :

L'alcool trichloré de départ contient donc 96 % d'isomère thréo et 4 % d'isomère érythro.

Ce résultat montre donc que les observations de Y. GAULT et H. FELKIN s'appliquent aux cas des alcools trichlorés. Signalons que le même recoupement de structure a également été réalisé à partir d'un mélange de diastéréoisomères 60/40 et a conduit à un mélange d'alcools thréo (60) et érythro (40).

Remarquons enfin le cas de l'alcool $ClCH_2-CH(OH)-CH(CH_3)-CH=CH_2$ dont les deux isomères ont un ordre de sortie inversé sur la colonne de CPV.

---

* Les temps de rétention des alcools trichlorés sur une colonne polypropylèneglycol étant longs nous avons préféré employer une colonne CASTORWAX (θ =180° FM 5750) l'ordre de sortie des isomères étant le même que sur la colonne polypropylèneglycol.

B - MISE EN EVIDENCE DE LA STEREOSPECIFICITE DE LA REACTION

1) Stéréochimie de la réaction à froid

Le chloral est additionné lentement, sous argon, au dérivé stannique (quantités stoechiométriques), puis le milieu réactionnel est laissé à température ambiante pendant 15 heures. Après avoir éliminé sous vide le chloral n'ayant pas réagi, le mélange est traité par l'acide malonique au reflux de l'éther.

Le dosage par CPV des alcools formés a été recoupé par un dosage en RMN en intégrant les deux doublets dus au groupe méthyle à 1,25 ppm (thréo) et 1,22 ppm (érythro).

Les proportions d'isomères du crotyltributylétain n'ayant pas réagi ont été déterminées par CPV après distillation (SILICONE 5 %, θ = 160° FM 5750).

Dans ces conditions, nous avons obtenu les résultats suivants : (voir ci-contre le tableau II).

Il convient de noter que si nous chauffons le milieu réactionnel pendant 15 heures à 100° (après élimination du chloral), nous obtenons les mêmes résultats ; il n'y a donc pas, à cette température, d'isomérisation des adduits.

Ces résultats montrent que les aldéhydes réagissent avec à peu près la même vitesse sur les isomères cis et trans du crotyltributylétain et surtout que l'addition est nettement stéréospécifique ; l'isomère stannique trans conduit au dérivé thréo, l'isomère cis au dérivé érythro. Il nous est néanmoins impossible de chiffrer avec précision la stéréospécificité de ces réactions. Il aurait été intéressant de disposer d'organostanniques cis et trans purs.

TABLEAU II

R-CHO	$R'_3SnCH_2CH=CHCH_3$ avant réaction trans/cis	$R'_3SnCH_2CH=CHCH_3$ après réaction trans/cis	Temps de réaction à 20°	ALCOOLS Thréo/Erythro
R = $-CCl_3$	90/10	90/10	10 h	88/12
	65/35	67/33	10 h	63/37
R = $-CHCl_2$	66/34	65/35	100 h	61/39

STEREOCHIMIE DE LA REACTION D'ADDITION A FROID

TABLEAU III

R-CHO	$R'_3SnCH_2CH=CHCH_3$ départ réaction trans/cis	$R'_3SnCH_2CH=CHCH_3$ après réaction trans/cis	ALCOOLS Thréo/Erythro
R = $-CCl_3$	60/40	90/10	88/12
	90/10	90/10	94/6
R = $-CHCl_2$	66/34	80/20	84/16

STEREOCHIMIE DE LA REACTION D'ADDITION A CHAUD

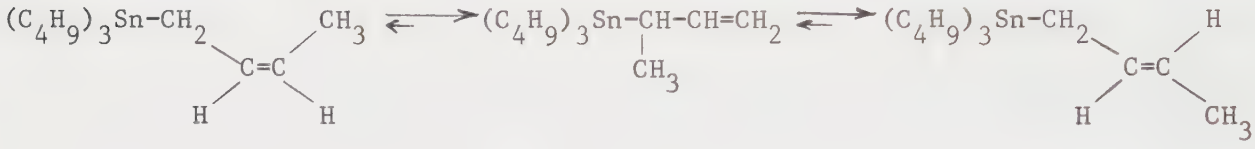
2) Stéréochimie de la réaction à chaud

Nous avons réalisé une série d'expériences à chaud (15 h à 100°), sans éliminer l'aldéhyde n'ayant pas réagi.

Dans ces conditions, l'alcool obtenu est essentiellement thréo (∼90 %) quel que soit la configuration du stannique initial. De plus l'organostannique n'ayant pas réagi se présente essentiellement sous la forme trans.

Les résultats sont décrits dans le tableau III ci-contre.

Ces résultats peuvent s'interpréter par une isomérisation du crotyltributylétain cis en crotyltributylétain trans dans les conditions expérimentales par l'intermédiaire du dérivé méthylallylique instable :



Nous avons observé par chromatographie en phase gazeuse (colonne silicone 5 %, θ = 160°, FM 5750) l'évolution des deux isomères stanniques au cours de la réaction (tableau IV) :

TABLEAU IV

Temps/h	trans	Cis	Trans/Cis
0	55	45	1,20
1	70	30	2,30
1,5	76	24	3,18
3	85	15	5,65
7	90	10	9,00
10	90	10	9,00

EVOLUTION DES CROTYLTRIBUTYLETAINS ISOMERES
AU COURS DE LA REACTION A CHAUD AVEC LE CHLORAL

Il y a donc à chaud, en présence d'aldéhyde chloré, isomérisation du crotyltributylétain cis en crotyltributylétain trans et, par conséquent, la stérochimie ne peut être étudiée dans ces conditions là.

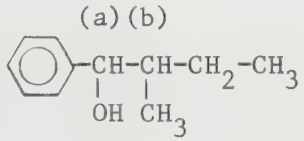
II - REACTION D'ADDITION DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AU BENZALDEHYDE ET AU PARACHLOROBENZALDEHYDE

A - ANALYSE DES ALCOOLS DIASTEREOISOMERES PAR RMN

1) Résultats antérieurs

Nous avons résolu ce problème en nous référant à des travaux de J.P. GUETTE et A. HOREAU (33)*.

En effet, ces auteurs ont identifié par RMN (100 mégacycles) l'isomère thréo et l'isomère érythro de l'alcool suivant :



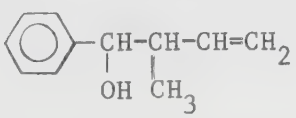
Le proton benzylique Ha présente 2 doublets :

thréo Ha 4,36 ppm
érythro Ha 4,45 ppm

$J_{(a,b)}$ = 6 cps

2) Méthode d'identification

Les diastéréoisomères de l'alcool (I) sont séparés en CPV à l'aide d'une colonne CARBOWAX 10 % (θ = 160°, A 1700).



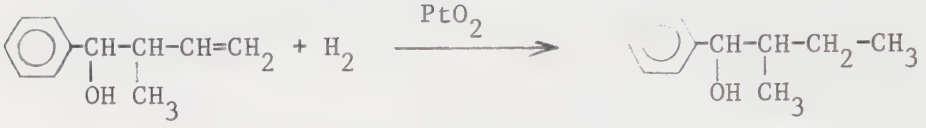
(I)

---

* A la suite d'une suggestion de Monsieur le Professeur H. FELKIN

L'isomère le moins retenu est l'isomère majoritaire (proportion des deux isomères 87/13). Il nous fallait donc déterminer l'ordre de sortie des deux isomères.

Nous avons procédé pour celà, à l'hydrogénation catalytique de l'alcool (I) selon :



(I) (II)

et obtenu ainsi l'alcool cité par les auteurs ci-dessus d'où une identification immédiate de la nature des isomères en RMN.

Spectre RMN de l'alcool (II)

Le spectre est enregistré sur un appareil VARIAN HA 100 MC dans $CDCl_3$.

Les protons benzyliques donnent deux doublets séparés, centrés à 4,34 et 4,43 ppm ce qui est bien en accord avec les données précédemment citées. La constante de couplage est égale à 6 cps.

La comparaison des hauteurs des pics des deux doublets permet de calculer les proportions de chaque isomère, et de comparer ces résultats avec ceux obtenus en CPV.

RMN	THREO : 86 %	ERYTHRO : 14 %
CPV	THREO : 87 %	ERYTHRO : 13 %

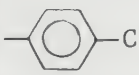
On peut donc en conclure que l'isomère le moins retenu en CPV est l'isomère thréo. Il doit en être de même pour les alcools dérivés du parachlorobenzaldéhyde que nous avons identifiés par cette voie.

B - MISE EN EVIDENCE DE LA STEREOSPECIFICITE DE LA REACTION

Nous n'avons jamais observé, contrairement au cas du chloral, d'isomérisation du crotyltributylétain. Nous avons également vérifié que le couple d'adduits diastéréoisomères ne s'isomérisait pas sous l'effet de la chaleur (expérience à température ambiante et dosage des alcools en RMN par intégration des doublets dus aux $\underline{CH_3}$).

Ces précautions étant prises, les mesures ont été effectuées après distillation des alcools et sont décrites dans le tableau V :

TABLEAU V

R-CHO R =	$(C_4H_9)_3SnCH_2CH=CHCH_3$ trans/Cis	ALCOOLS * Thréo/Erythro	CONDITIONS
	60/40	50/50	1 mois à 200°
	60/40	62/38	16 h à 200°
	92/ 8	87/13	16 h à 200°
	60/40	55/45	7 h à 200°
	90/10	82/18	16 h à 200°

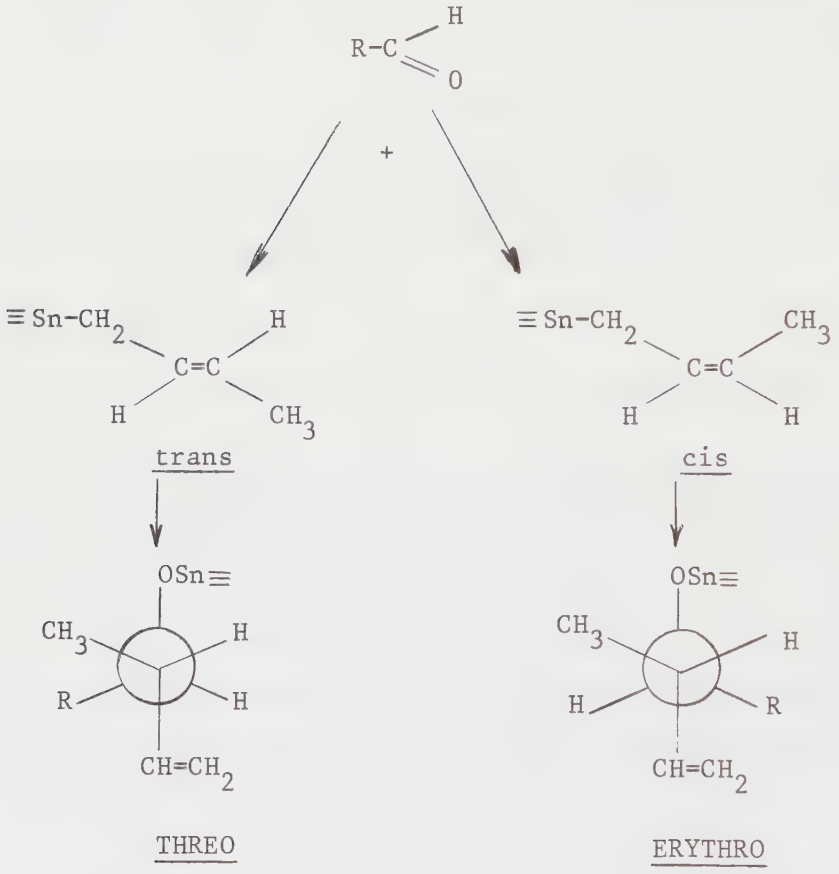
* Ces résultats sont recoupés par des dosages en RMN

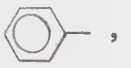
Ces résultats montrent que le dérivé stannique trans s'additionne aux aldéhydes aromatiques étudiés en conduisant essentiellement à un isomère thréo , l'isomère cis à un dérivé érythro.

C - RESUME

Nous avons montré au cours de cette deuxième partie l'existence d'une transposition allylique lors de l'addition du crotyltributylétain aux aldéhydes.

D'autre part, une étude stéréochimique a montré que l'addition est nettement stéréospécifique selon :



R = CCl_3, $CHCl_2$,  ,

Nous verrons, lors de la dernière partie, l'intérêt que présentent de telles observations pour l'établissement et la discussion d'un mécanisme possible.

TROISIEME PARTIE

REACTIONS DE SUBSTITUTION DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN AVEC DES ALDEHYDES ET ESTERS α-HALOGENES

CHAPITRE I

REACTIONS DE SUBSTITUTION DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN AVEC DES ALDEHYDES α-HALOGENES

Nous venons de voir qu'à froid ou dans des conditions thermiques relativement douces (100°), le crotyltributylétain et le chloral réagissent pour former un adduit.

Il n'en est pas de même si la réaction est effectuée dans des conditions plus rigoureuses.

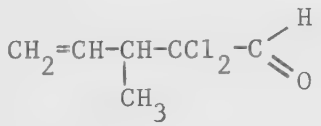
I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A) Réaction du crotyltributylétain avec le chloral

Le crotyltributylétain et le chloral sont mis à réagir, en quantités équimolaires, pendant 5 heures dans un bain d'huile chauffé à 200°.

Nous isolons, après ce temps, un composé organique relativement léger ($E_{3,5}$ = 70°) et du chlorure de tributylétain.

Les techniques physicochimiques (IR, RMN) permettent d'identifier le composé organique à l'aldéhyde α-dichloré suivant :



Cet aldéhyde est obtenu avec un rendement de 70 %.

Le chlorure de tributylétain est récupéré en quantité stoéchiométrique. On assiste ainsi à une réaction qui correspond à une substitution avec transposition allylique selon le schéma global :

$$CH_3CH{=}CHCH_2Sn(C_4H_9)_3 + Cl_3CCHO \longrightarrow (C_4H_9)_3SnCl + CH_2{=}CHCH(CH_3)CCl_2CHO$$

Comportement thermique de l'adduit stannique

Afin d'obtenir une première indication sur la provenance de cet aldéhyde, nous avons étudié la stabilité thermique de l'adduit précédemment décrit en le chauffant à 200° dans un tube RMN : l'évolution de la réaction est suivie, à intervalles réguliers, par l'apparition en RMN du singulet dû au proton aldéhydique (9,15 ppm).

Après 5 heures de chauffage, l'adduit est transformé quantitativement en aldéhyde α-dichloré et chlorure de tributylétain selon la réaction :

$$CH_2{=}CHCH(CH_3)CHOSn(C_4H_9)_3CCl_3 \xrightarrow{200°} CH_2{=}CHCH(CH_3)CCl_2CHO + (C_4H_9)_3SnCl$$

Il apparaît donc, que l'aldéhyde α-dichloré peut résulter d'une décomposition thermique de l'adduit stannique.

B) Généralisation

Différents essais ont été réalisés à partir du chloral et du bromal, les dérivés organostanniques de départ étant l'allyltributylétain, le crotyltributylétain et le cinnamyltributylétain.

Nous décrivons dans le tableau (VI) les conditions expérimentales, ainsi que les rendements des réactions. Les caractéristiques physicochimiques des aldéhydes isolés sont rapportées dans la partie expérimentale.

TABLEAU VI

R-C(=O)-H R =	$(C_4H_9)_3SnCH_2CH=CHR'$ R' =	Conditions	Aldéhyde	Rdt %*
Cl_3C-	-H	200° - 15 h	$CH_2=CH-CH_2-CCl_2-CHO$	13
	$-CH_3$	200° - 5 h	$CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CCl_2-CHO$	70
		200° - 5 h	$CH_2=CH-\underset{\displaystyle \langle O \rangle}{\underset{\vert}{CH}}-CCl_2-CHO$	80
Br_3C-	$-CH_3$	150° - 2h 30	$CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CBr_2CHO$	33
	-H	100° - 17 h	$CH_2=CH-CH_2-CBr_2CHO$	10

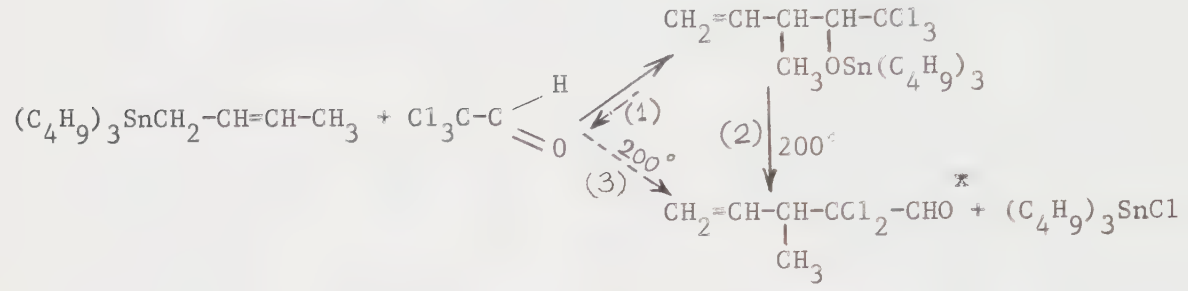
* Nous isolons, dans tous les cas, des quantités stoéchiométriques d'halogénure de tributylétain.
Les faibles rendements sont certainement dus à une dégradation thermique des produits ou bien à l'existence de polysubstitution.

REACTIONS DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AVEC DES ALDEHYDES α-TRIHALOGENES

II - INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous avons surtout étudié, dans le but d'élucider son mécanisme, la réaction du crotyltributylétain avec le chloral.

La formation de l'aldéhyde α-dichloré peut en effet s'interpréter selon deux voies :



- à partir de l'adduit, par la réaction 2
- à partir des réactifs initiaux, si l'on admet la réversibilité de la réaction d'addition dans le sens 1 suivie d'une réaction de substitution irréversible 3, à plus haute température.

A) FORMATION D'ALDEHYDE A PARTIR DE L'ADDUIT

Deux hypothèses peuvent être envisagées et seront abordées successivement :

1) Formation, puis transposition d'un époxyde

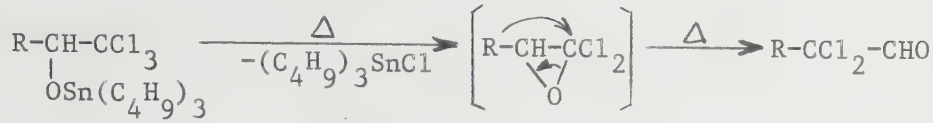
J-C. POMMIER et B. DELMOND (34) ont montré au laboratoire que des halogénoalcoxyétains peuvent conduire, par traitement thermique, à la formation d'époxyde et d'halogénure organostannique :

On pourrait alors supposer qu'il en est de même dans notre

★ Pour la simplicité de l'écriture, nous poserons pour ce qui suit :

R : $CH_2=CH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H-$

cas et que l'époxyde dichloré, certainement instable (35,36), se transpose en aldéhyde α-dihalogéné :



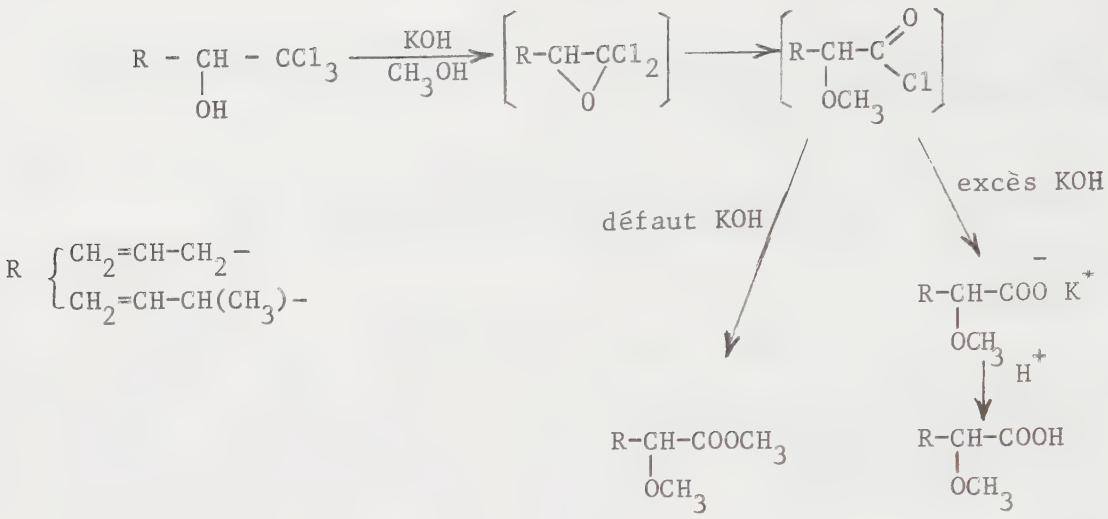
Si la première étape est parfaitement plausible, il ne semble pas en être de même pour la seconde, si on se réfère aux résultats de A. KIRMANN et collaborateurs montrant que la transposition thermique des α-chloroépoxydes intervient en général par migration de l'halogène (35,36) :

Dans notre cas, une transposition similaire conduirait à un chlorure d'acide α-chloré qui n'est pas observé.

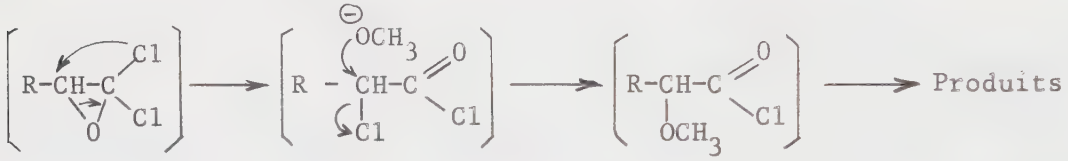
Cependant, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de cas où le groupe R' est allylique, aussi il n'est pas possible d'affirmer qu'un halogène migre de préférence à ce groupe organique.

L'instabilité des chloroépoxydes est telle que l'on pouvait supposer qu'il en serait au moins de même pour le dichloroépoxyde. Nous avons cherché à caractériser son éventuel produit de transposition en soumettant l'alcool trichloré à une déshydrohalogénation, selon la méthode employée par A. KIRMANN et collaborateurs (35) pour obtenir les monochloroépoxydes (solution aqueuse de soude). Nous avons été surpris de récupérer le produit de départ intact après un tel traitement.

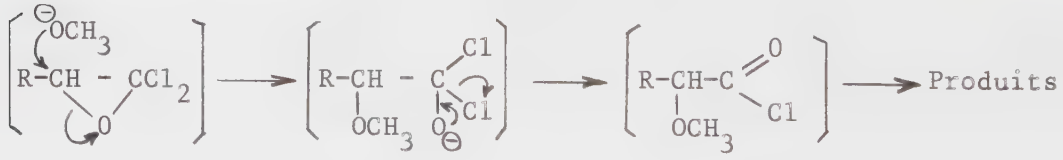
C. WEIZMANN et collaborateurs (37,38) ont obtenu des produits résultant d'un époxyde α-dichloré (qui n'a pas été isolé) en traitant un alcool trichloré par une solution méthanolique de potasse. Nous avons alors soumis l'alcool $RCHOH-CCl_3$ à un traitement dans les mêmes conditions et obtenu un α-méthoxyacide ou un α-méthoxyester selon que l'opération a lieu en présence d'un excès ou d'un défaut de potasse.



Si l'on émet l'hypothèse que l'époxyde dichloré intermédiaire se transpose avant la méthanolyse, ce résultat indique que l'halogène migre effectivement de préférence au groupe allylique :



En fait, il faut interpréter les résultats expérimentaux avec beaucoup de prudence car les produits pourraient être simplement obtenus par une substitution nucléophile de type SN_2 sur l'époxyde dichloré (39) ; cette méthanolyse est en effet très rapide dans le cas des époxydes monochlorés (35).



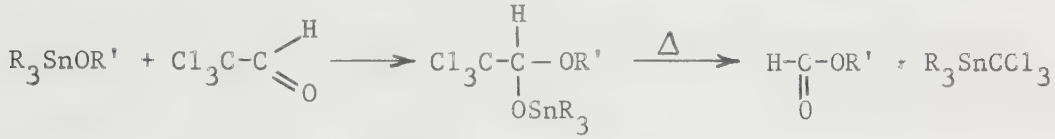
Si la réaction suit un tel cours, il n'y a pas de transposition thermique de l'époxyde, et aucune information concernant l'aptitude migratrice de l'halogène ou de l'allyle ne peut être obtenue.

En conclusion, bien que les résultats de la littérature concernant les transpositions des chloroépoxydes indiquent que l'halogène migre très facilement, il ne nous est pas possible de rejeter formellement l'hypothèse du passage par un tel intermédiaire.

En effet, si le groupe allylique migre de préférence au chlore (et nous n'avons trouvé aucune indication à ce sujet dans la littérature), l'époxyde α-chloré peut être la source de l'aldéhyde dichloré obtenu :

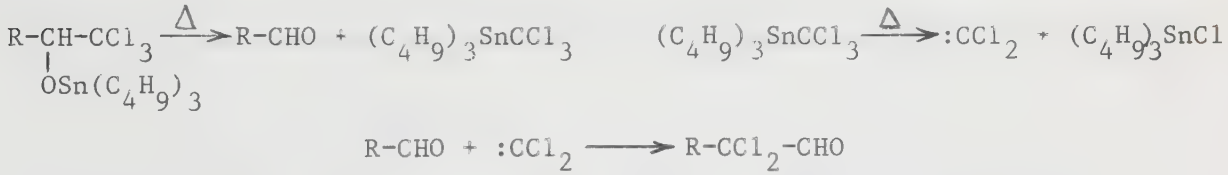
2) Formation et insertion de dichlorocarbène

On relève dans la littérature l'action des alcoxyétains sur le chloral, conduisant à un adduit qui, sous l'action de la chaleur, libère le trichlorométhyltriorganoétain (40) :



Le trichlorométhyltriorganoétain peut être une source de dichlorocarbène (41).

Si une telle suite de réactions intervient dans notre cas, il faudrait supposer que le dichlorocarbène s'insère en α du carbonyle :

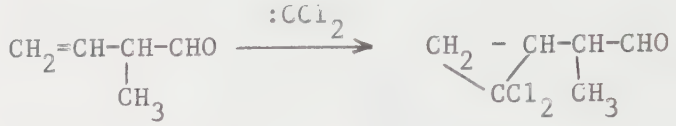


Plusieurs raisons tendent à écarter un tel mécanisme :

- Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de résultats concernant l'insertion de dichlorocarbène en α- d'un carbonyle. Si elle intervenait elle pourrait tout aussi bien avoir lieu sur la liaison C-H aldéhydique. De plus, on pourrait aussi attendre une insertion sur la liaison C-H en position allylique (44).

- On observerait probablement la présence de l'aldéhyde β-éthylénique ou de son isomère conjugué.

- Il semble plutôt qu'un éventuel dichlorocarbène s'additionnerait sur la liaison éthylénique (42,43) :



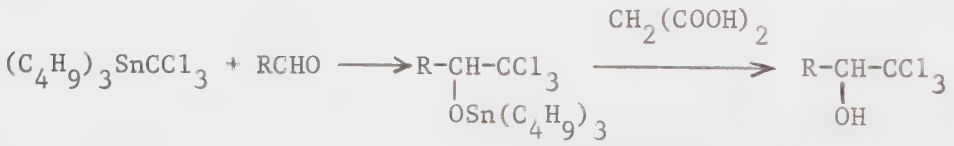
Nous avons cependant cherché à vérifier cette hypothèse, en mettant à réagir le trichlorométhyltributylétain avec des aldéhydes.

Le trichlorométhyltributylétain a été obtenu selon la méthode décrite par DAVIES et MITCHELL (45) par réaction du diéthylaminotributylétain avec le chloroforme.

Pour mettre en évidence une insertion éventuelle, nous avons mis à réagir le dérivé stannique trichloré avec l'aldéhyde isobutyrique à différentes températures (100°, 150°, 200°), et étudié l'évolution de la réaction par RMN. En effet, l'apparition du singulet dû au proton aldéhydique de l'aldéhyde dichloré éventuel ($-CCl_2-\underline{CH}O$) doit être la preuve d'une insertion.

Aucune trace d'aldéhyde α-dichloré n'a été décelée :

Par contre, nous avons mis en évidence une réaction nouvelle d'addition de ce dérivé stannique aux aldéhydes selon :



R = $(CH_3)_2CH-$;

Les alcoxyétains sont instables à la chaleur; nous les avons caractérisés après transformation en alcool.

En conclusion, l'insertion d'un chlorocarbène en α du carbonyle d'un aldéhyde aliphatique ne semble pas intervenir dans les conditions où nous opérons, ce qui élimine l'hypothèse de la formation

initiale du trichlorométhyltributylétain.

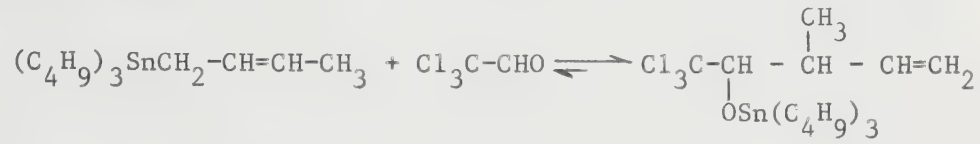
Au cours de cette étude, nous avons cependant mis en évidence des réactions d'addition du trichlorométhyltributylétain aux aldéhydes, qui permettent l'accès aux alcools α-trichlorés.

B - FORMATION D'ALDEHYDE A PARTIR DES REACTIFS INITIAUX

Ce mécanisme nécessite deux hypothèses :

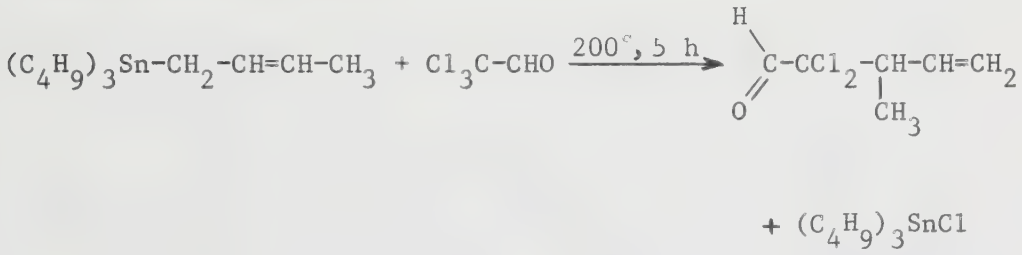
Première hypothèse :

La réaction d'addition du crotyltributylétain au chloral est réversible :

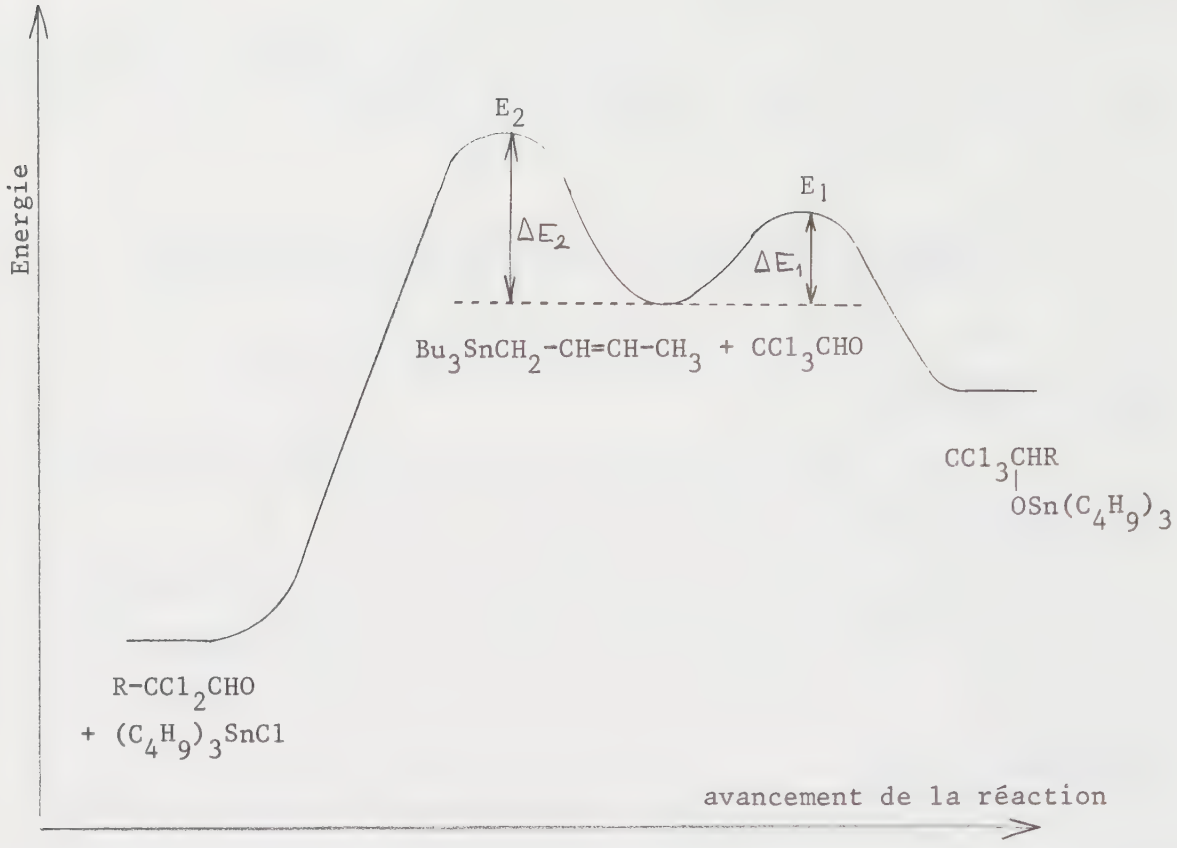


Deuxième hypothèse :

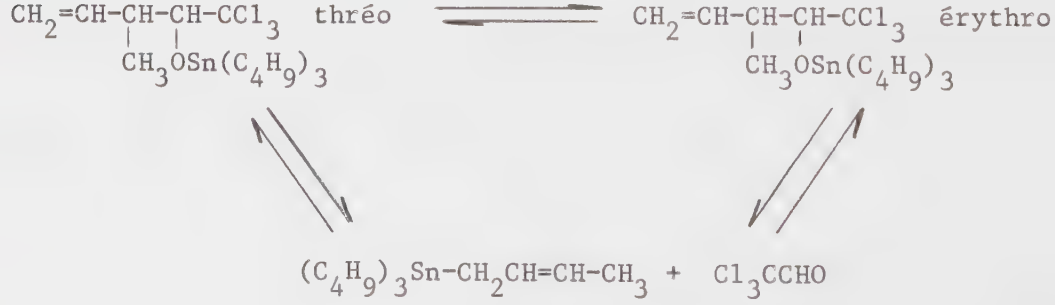
L'apport d'énergie est tel que les réactifs de départ réagissent selon une réaction de substitution nucléophile accompagnée de transposition allylique :



La réaction du crotyltributylétain avec le chloral pourrait être schématisée par le profil énergétique suivant :



Cependant, il est important de noter que, dans l'hypothèse d'une première étape réversible (addition), il devrait être possible, par chauffage, d'équilibrer les adduits thréo et érythro :



Nous avons pourtant vu que ces derniers sont configurationellement stables à 150°. En outre, nous avons suivi un mélange d'adduit thréo et érythro (60 : 40) chauffé à 180° dans un tube de RMN : l'apparition d'aldéhyde dichloré est très progressive et l'on note une diminution de la quantité d'adduit, sans que les proportions respectives des diastéréoisomères n'évoluent de façon très nette.

D'autre part, nous verrons dans le chapitre suivant que le crotyltributylétain et le trichloroacétate d'éthyle donnent lieu à une réaction de substitution, sans qu'il soit possible de mettre en évidence un adduit intermédiaire, selon :

$$(C_4H_9)_3SnCH_2CH{=}CHCH_3 + Cl_3CCOOC_2H_5 \xrightarrow[4\ h]{200^\circ} CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CCl_2{-}COOC_2H_5 + (C_4H_9)_3SnCl$$

Lorsque l'on chauffe le produit d'addition du crotyltributylétain au chloral, en présence d'un large excès de trichloroacétate d'éthyle pendant 200° à 5 h, on note seulement la présence de traces d'ester dichloré à côté de l'aldéhyde dichloré. Dans l'hypothèse d'une réversibilité de l'addition, on s'attendrait à obtenir d'importantes quantités de cet ester.

$$CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle CH_3OSn(C_4H_9)_3}{\underset{|}{CH}}{-}CHCCl_3 \rightleftharpoons (C_4H_9)_3SnCH_2CH{=}CHCH_3 + CCl_3{-}CHO$$

$$(C_4H_9)_3SnCH_2CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{Cl_3CCOOEt\ \text{(excès)}} CH_2{=}CH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}COOEt + (C_4H_9)_3SnCl$$

Conclusion

Il n'est pas possible, à l'aide des seuls éléments dont nous disposons, de proposer un mécanisme permettant d'interpréter la formation d'aldéhydes α-dichlorés à température élevée.

Quoi qu'il en soit, il semblerait que dans le cas du chloral, il ne s'agisse pas d'une substitution directe, ni de l'insertion

de dichlorocarbène en α du carbonyle d'un aldéhyde intermédiaire.

L'hypothèse du passage par un époxyde dichloré, qui nécessite une transposition avec migration du groupement allylique, demanderait avant d'être retenue, quelques vérifications supplémentaires (notamment des essais de synthèse par d'autres voies) qui sortent du cadre de ce travail.

CHAPITRE II

REACTIONS DE SUBSTITUTION DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN AVEC DES ESTERS α-HALOGENES

Lors de l'étude du mécanisme de décomposition de l'adduit – dans la réaction du crotyltributylétain avec le chloral-nous avons envisagé une éventuelle réversibilité de la réaction d'addition, suivie d'une substitution directe d'un atome de chlore.

Cette hypothèse nous a incités à rechercher des réactions de substitution de dérivés organostanniques allyliques avec d'autres dérivés fonctionnels α-halogénés.

Notre choix s'est porté sur les α-halogéno esters.

I - REACTIONS DE L'ALLYLTRIBUTYLETAIN AVEC LES ESTERS α CHLORES

A - REACTION AVEC LE TRICHLOROACETATE D'ETHYLE

L'allyltributylétain et le trichloroacétate d'éthyle, chauffés à 200° pendant 4 heures, conduisent à un produit que nous identifions à un ester α-dichloré renfermant un groupe allyle, et au chlorure de tributylétain :

$$(C_4H_9)_3Sn\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + Cl_3C\text{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{200°,\,4\ h} CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CCl_2\text{-}COOC_2H_5 + (C_4H_9)_3SnCl$$

Remarque : *On obtient une quantité de chlorure de tributylétain supérieure à la quantité stoéchiométrique. Ceci pourrait s'expliquer par des réactions de polysubstitution concurrentes.*

B - REACTIONS AVEC LE DICHLOROACETATE D'ETHYLE ET LE MONOCHLOROACETATE D'ETHYLE

Ces esters réagissent avec l'allyltributylétain de la même façon que le trichloroacétate d'éthyle.

1) Dichloroacétate d'éthyle

$$(C_4H_9)_3Sn-CH_2-CH=CH_2 + Cl_2HC-COOC_2H_5 \xrightarrow{200°,\ 4h} CH_2=CH-CH_2-CHCl-COOC_2H_5 + (C_4H_9)_3SnCl \quad (I)$$

Rdt* = 36 %

2) Monochloroacétate d'éthyle

$$(C_4H_9)_3Sn-CH_2-CH=CH_2 + ClH_2C-COOC_2H_5 \xrightarrow{200°,\ 6h} CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOC_2H_5 + (C_4H_9)_3SnCl \quad (II)$$

Rdt* = 30 %

Confirmation de structure

Afin de confirmer la structure de l'ester (II) nous avons traité l'ester (I) par une quantité stoéchiométrique d'hydrure de tributylétain. Après chauffage, pendant 1 heure à 120°, le triplet du proton en α de la fonction ester dans le dérivé (I) disparaît. Il apparaît vers 2,3 ppm un doublet dû aux deux méthylènes de (II) (cf. tableau V, partie expérimentale).

$$CH_2=CH-CH_2-CHCl-COOC_2H_5 + (C_4H_9)_3SnH \xrightarrow{120°,\ 1h} CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOC_2H_5 + (C_4H_9)_3SnCl$$

---

* Les rendements sont établis par RMN, la séparation des esters de départ n'ayant pas réagi, étant délicate.

II - REACTIONS DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AVEC LES ESTERS α-CHLORES

A - REACTION AVEC LE TRICHLOROACETATE D'ETHYLE

Dans les mêmes conditions que pour l'allyltributylétain, le crotyltributylétain et le trichloroacétate d'éthyle réagissent suivant une réaction de substitution accompagnée de transposition allylique totale :

$$(C_4H_9)_3Sn-CH_2-CH=CH-CH_3 + Cl_3C-COOC_2H_5 \xrightarrow{200°,\ 4\ h} CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CCl_2-COOC_2H_5 + (C_4H_9)_3SnCl$$

Rdt = 50 %

B - REACTIONS AVEC LE DICHLOROACETATE D'ETHYLE ET LE MONOCHLOROACETATE D'ETHYLE

1) Dichloroacétate d'éthyle

Des quantités stoéchiométriques de dichloroacétate d'éthyle et de crotyltributylétain sont mises à réagir à 200° pendant 4 h. On obtient l'ester α-chloré :

$$(C_4H_9)_3Sn-CH_2-CH=CH-CH_3 + Cl_2HC-COOC_2H_5 \xrightarrow{200°,\ 4h} CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHCl-COOC_2H_5 + (C_4H_9)_3SnCl$$

Rdt = 22 %

2) Monochloroacétate d'éthyle

Les essais ont été effectués avec des quantités stoéchiométriques d'ester à 200°. Aucun produit de substitution n'a pu être isolé Nous récupérons, après réaction, les réactifs de départ.

TABLEAU VII

Esters / Dérivés stanniques	Conditions Expérimentales	$(C_4H_9)_3SnCH_2CH=CH_2$ Rdt en ester %	$(C_4H_9)_3SnCH_2CH=CHCH_3$ Rdt en ester %
$Cl_3C-COOC_2H_5$	200° - 4 h	52	50
$Cl_2HC-COOC_2H_5$	200° - 4 h	36	22
$ClH_2C-COOC_2H_5$	200° - 6 h	30	0

REACTIONS DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN AVEC DES ESTERS α-CHLORES

III - REACTION DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AVEC LE TRIFLUOROACETATE D'ETHYLE

Des quantités stoéchiométriques de trifluoroacétate d'éthyle ont été mises à réagir à 200° pendant plusieurs heures.

Aucune réaction n'intervient ; ce résultat s'interprète aisément dans l'hypothèse d'une substitution directe en considérant que le fluor est un très mauvais nucléofuge.

Cet ensemble de résultats montre que les dérivés allyliques organostanniques et les esters α-halogénés réagissent pour donner des produits de substitution de l'halogène par le groupe allylique.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction, on peut se

poser des problèmes semblables à ceux qui ont été abordés dans le Chapitre I.

Il semble que l'hypothèse la plus simple, une substitution nucléophile directe, puisse être retenue. On notera, qu'aucun adduit (ou aucune espèce provenant de sa décomposition) n'a été mis en évidence, en particulier dans le cas le plus favorable, celui du trifluoroacétate d'éthyle.

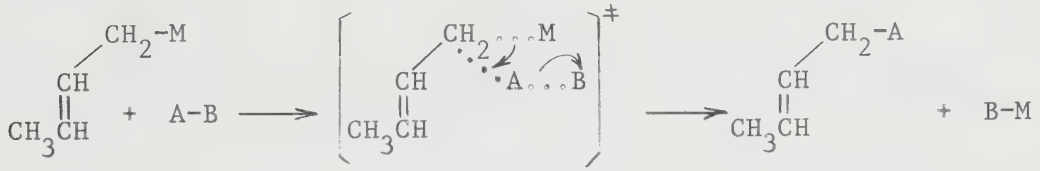
QUATRIEME PARTIE

SUR LES MECANISMES DE REACTION DES COMPOSES ALLYLIQUES ORGANOSTANNIQUES

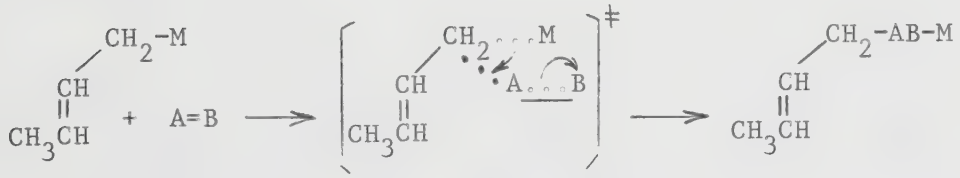
Au cours de cette dernière partie, nous allons envisager les mécanismes des différentes réactions d'addition ou de substitution que nous venons de décrire.

En chimie des composés allyliques organométalliques, on peut attendre, à priori, l'intervention de trois types de mécanismes réactionnels ; par exemple, dans le cas d'un dérivé crotylique :

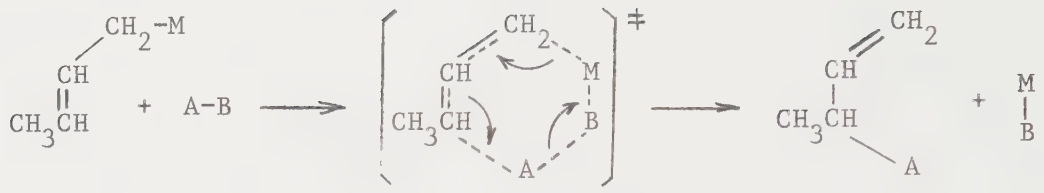
Mécanisme SE_2



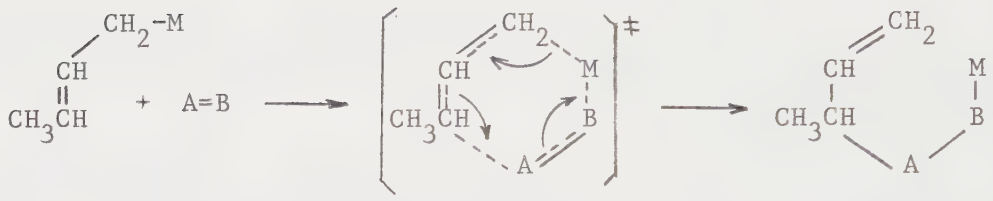
ou



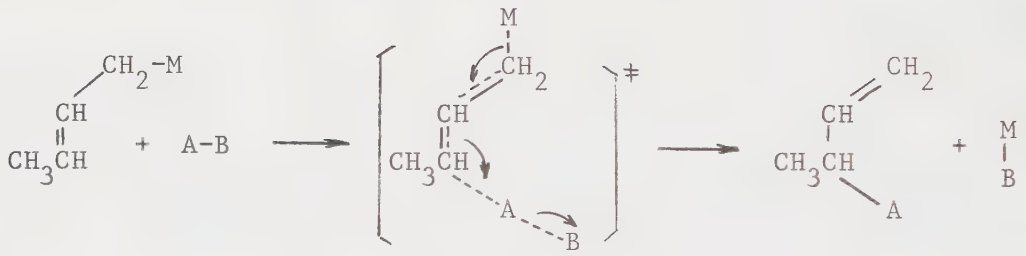
Mécanisme SE'_i



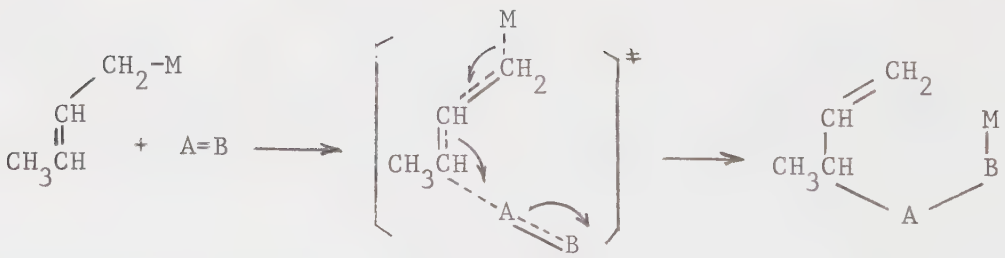
ou



Mécanisme SE'_2



ou



La nature des produits obtenus permet d'éliminer dès maintenant toute participation du mécanisme SE_2 puisque nous avons à chaque fois observé une transposition allylique totale. Les résultats peuvent donc être interprétés soit par SE'_i (mécanisme cyclique) ou SE_2' (mécanisme ouvert) qui conduisent aux mêmes produits de réaction.

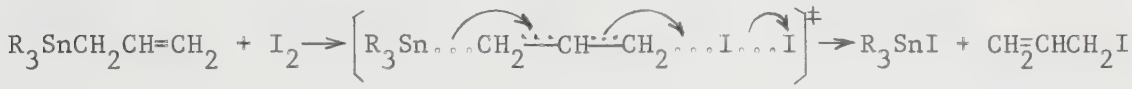
Avant de tenter d'interpréter nos résultats expérimentaux à l'aide de l'un ou l'autre de ces mécanismes, il est nécessaire de rappeler quelques uns des résultats les plus récents dans le domaine des mécanismes réactionnels en série organométallique allylique.

I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES MECANISMES REACTIONNELS EN SERIE ORGANOMETALLIQUE ALLYLIQUE

Nous examinerons essentiellement le cas de l'étain puis celui du magnésium pour lequel les études les plus approfondies ont été réalisées.

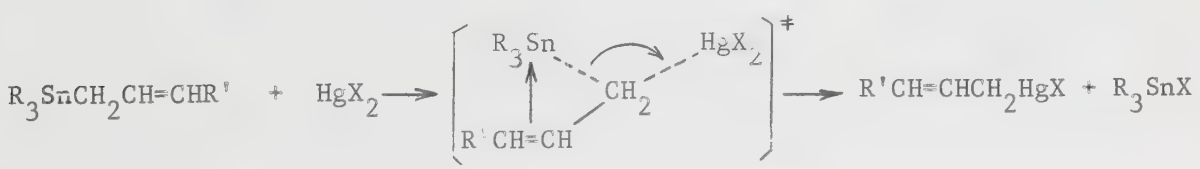
A - DERIVES ALLYLIQUES ORGANOSTANNIQUES

Au cours d'une étude d'ensemble sur la liaison étain-carbone M. GIELEN et J. NASIELSKI, ont envisagé l'iododémétallation du tétraallyl-étain (6, 7) : l'extrême rapidité de la réaction de ce substrat, comparée à celle du tétrapropylétain par exemple, a amené ces auteurs à envisager un mécanisme SE_2' :



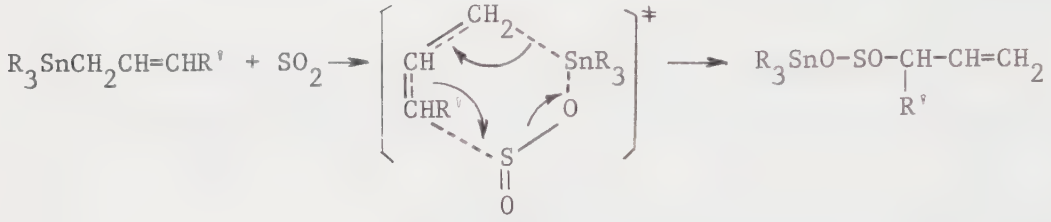
La réaction des organostanniques allyliques avec l'acide chlorhydrique dans le méthanol a également été interprétée par H.G. KUIVILA et J.A. VERDONE à l'aide d'un mécanisme SE_2' (8).

Plus récemment, R.M.G. ROBERTS, comparant la réaction d'allyliques siliciés, germaniés ou stanniques vis à vis de sels mercuriques, conclut pour les deux premiers à un mécanisme SE_2', mais pour l'étain à un SE_2 vraisemblablement assisté par les propriétés basiques de la double liaison (46) :



Le même auteur (47), reprenant l'étude de l'iododéstannylation de composés triphénylstanniques en présence d'iodure de sodium, retient un mécanisme SE_2' assisté par I^- dans l'acétone ou l'acétonitrile, mais pense que dans le méthanol ou le DMSO le mécanisme SE_2 devient important.

Enfin, il faut signaler qu'un mécanisme SE_i' a été avancé sans justification particulière, par C.W. FONG et W. KITCHING pour l'insertion d'anhydride sulfureux dans les dérivés allyliques de l'étain (11).

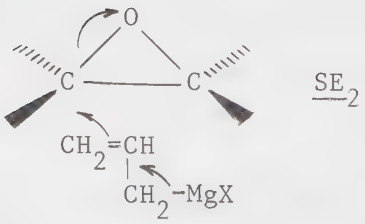


B - REACTIFS DE GRIGNARD ALLYLIQUES

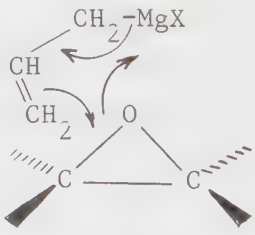
Jusqu'à ces dernières années, on admettait que les magnésiens allyliques réagissaient avec les agents électrophiles selon un mécanisme concerté à six centres, c'est-à-dire du type SE_i' (48).

Récemment, H. FELKIN et son groupe (28,49,50,51) ont démontré qu'en réalité, l'ensemble des résultats expérimentaux s'interprète plus aisément sur la base d'un mécanisme "ouvert" SE_2'

En particulier, l'ouverture des époxydes par les grignards allyliques intervient avec inversion de la configuration du carbone époxydique alors qu'un mécanisme à six centres imposerait une rétention (49) :



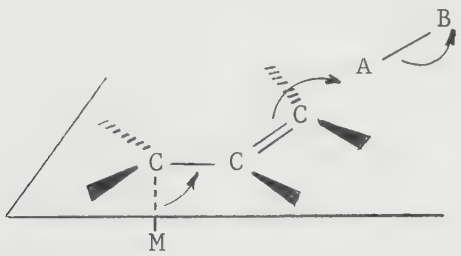
$\underline{SE_2}$



$\underline{SE_1'}$

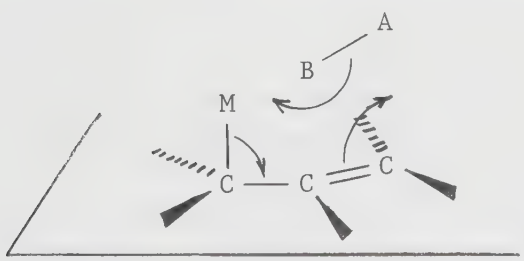
D'autre part, la remarquable similitude des vitesses de réaction entre les grignards allyliques et les époxydes d'une part et les cétones ou aldéhydes d'autre part, a conduit ces auteurs à généraliser le mécanisme "ouvert" au cas des composés carbonylés (50,52). Une étude stéréochimique de l'addition aux aldéhydes a permis de confirmer ces conclusions (51).

Il faut enfin signaler que des arguments de symétrie d'orbitales sont également en faveur du mécanisme ouvert. En effet, N.T. ANH (53) indique qu'une réaction électrophile bimoléculaire concertée et synchrone, accompagnée de transposition de la double liaison, doit avoir lieu selon un processus "antarafacial" ; en d'autres termes, les liaisons qui se rompent (métal-carbone) et qui s'établissent (carbone-électrophile) doivent être localisées, dans l'état de transition, de part et d'autre du plan du système allylique.



Il est alors évident que le processus "permis" imposerait un mécanisme ouvert.

Le processus suprafacial, "interdit", correspond au mécanisme SE_i' :

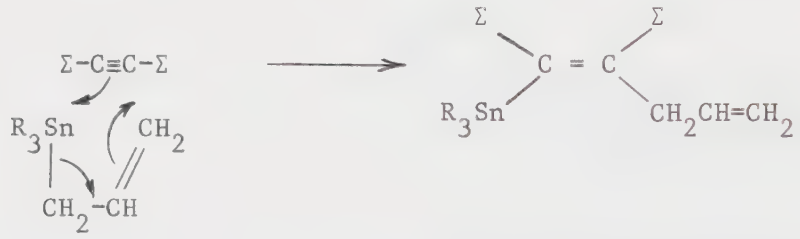


II - SUR LE MECANISME DE L'ADDITION DES ORGANOSTANNIQUES ALLYLIQUES AUX ACETYLENIQUES

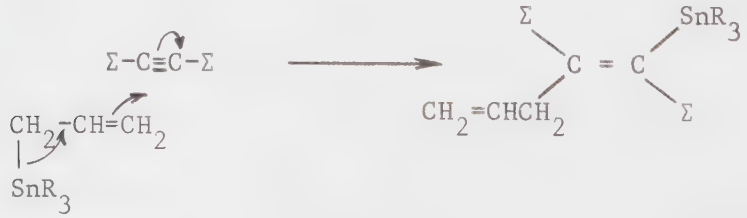
Nous avons vu que l'addition des composés organostanniques allyliques aux acétyléniques intervient avec transposition allylique totale. Par conséquent, les seuls mécanismes qui doivent être envisagés sont SE_i' et SE_2' :

D'autre part, étant donné que nous avons noté la présence d'un seul isomère de configuration de la double liaison, il nous a semblé très important d'essayer de déterminer la stéréochimie de l'addition.

En effet, dans l'hypothèse du mécanisme SE_i' on attend la formation du produit de cis addition :



Dans le cas du mécanisme SE_2', on s'attendrait plutôt à la présence du produit de trans addition, très courant (bien que cela ne soit pas général) lors des additions aux acétyléniques (54) :



Malheureusement, il ne nous a pas été possible de déterminer la stéréochimie des adduits par les méthodes physicochimiques, ou bien par voie chimique.

Ainsi que nous l'avons décrit, les essais réalisés à partir du cyanoacétylène conduisent effectivement à un produit organique de stéréochimie trans ; cependant, nous avons noté qu'il n'est pas du tout évident que ce composé soit issu de l'adduit "trans" (donc provenant de SE_2') puisqu'il pourrait prendre naissance directement à l'issue d'une réaction trimoléculaire.

Malgré ces échecs, il nous semble toujours très important de déterminer la stéréochimie des adduits stanniques. Ainsi que nous l'a suggéré le Professeur H. FELKIN, l'analyse radiocristallographique d'un adduit cristallisé pourrait permettre de lever l'indétermination.

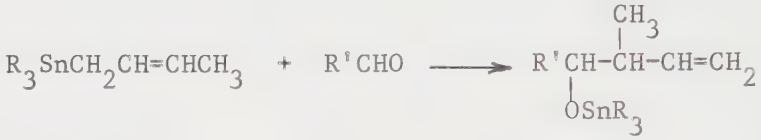
Remarque :

Il faut noter que dans le cas des composés organosiliciés homologues, l'addition est elle aussi accompagnée de transposition allylique, mais ne conduit pas à un isomère unique. Cette observation pose un problème qui n'a pas été résolu. On peut en particulier se demander si les conditions expérimentales utilisées (chauffage à 180° en tube scellé) ne peuvent pas provoquer une isomérisation cis-trans des adduits. Il est en effet possible que la présence des deux groupes électron-attracteurs conjugués avec la liaison éthylénique limite le caractère de double liaison de cette dernière (formules limites à simple liaison) et par conséquent favorise une isomérisation thermique.

Les échecs de nos tentatives de séparation par CPV préparative des isomères cis et trans ne nous ont pas permis de vérifier cette hypothèse.

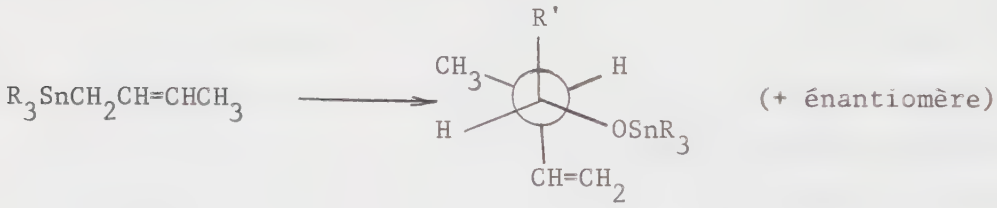
III - SUR LE MECANISME DE L'ADDITION DES ORGANOSTANNIQUES ALLYLIQUES AUX ALDEHYDES

Nous avons montré que l'addition d'organostanniques allyliques aux aldéhydes intervient avec retournement de structure complet :

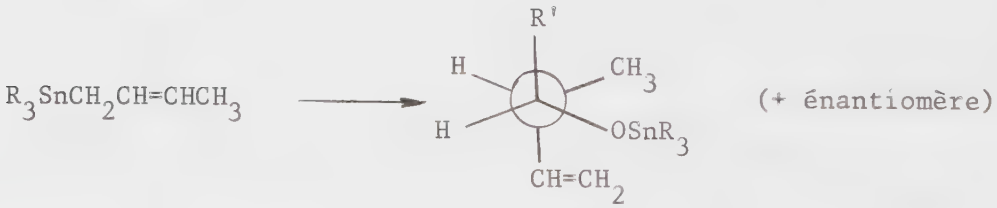


D'ores et déjà, ce résultat exclut l'intervention d'un mécanisme SE_2 et nous nous trouvons ramenés au problème du choix entre SE_i' et SE_2'.

Il est en outre nécessaire que le mécanisme retenu tienne compte du résultat stéréochimique de l'addition ; nous avons établi qu'il s'agit d'une réaction stéréospécifique selon :



trans — thréo



cis — érythro

Nous allons montrer qu'en réalité, et sur la seule base de ces données expérimentales, il semble difficile d'effectuer un choix définitif entre les deux mécanismes possibles. Cependant, le mécanisme SE_2' nous semble préférable.

A - MECANISME "OUVERT"

Pour plusieurs raisons, il nous semble que ce mécanisme est très probablement celui qui intervient en réalité :

* Plusieurs groupes de chercheurs ont développé des arguments en faveur de l'intervention d'un tel mécanisme dans certaines réactions des organostanniques allyliques.

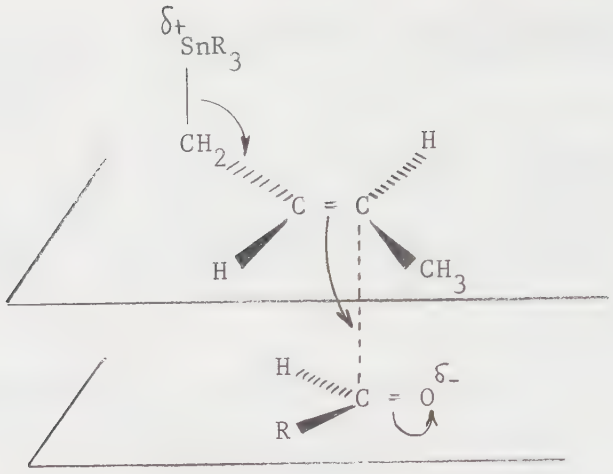
* Il doit certainement exister une analogie avec le cas des organomagnésiens allyliques pour lesquels un mécanisme ouvert a été fermement établi par H. FELKIN et ses collaborateurs.

* Les arguments de symétrie d'orbitales, qui ont été rappelés précédemment, semblent exclure la possibilité d'un mécanisme cyclique.

Compte tenu de ces éléments, il reste à montrer que la stéréospécificité de l'addition s'accorde bien avec un mécanisme SE_2'.

Si l'on envisage un mécanisme ouvert, les réactants sont susceptibles de conduire à un état de transition pour lequel de nombreuses conformations peuvent intervenir. C'est un argument de ce type qui a été avancé pour justifier la faible stéréosélectivité de l'addition des magnésiens allyliques aux aldéhydes (51). Dans notre cas, on doit admettre qu'il existe une configuration et une conformation privilégiées pour l'état de transition.

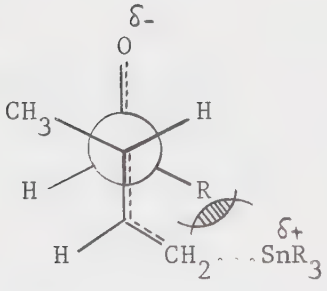
Nous proposons un état de transition tel que les différents groupes, liés aux carbones qui se joignent, sont en position alternée les uns par rapport aux autres. Cette conformation limite les interactions stériques non liantes. De plus, les atomes riches en électrons, l'oxygène du carbonyle et le carbone lié à l'étain électropositif, se placent aussi loin que possible l'un de l'autre, afin de minimiser les répulsions électrostatiques. Par exemple :



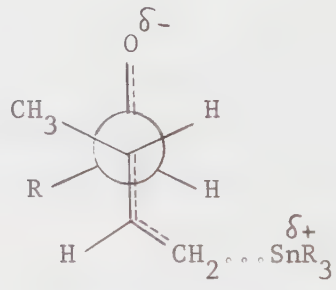
Ayant défini les conformations qui nous semblent privilégiées, nous allons considérer les différentes configurations possibles pour ce modèle d'état de transition.

1) Dans le cas d'un allylique de configuration trans

Les deux états de transition possibles sont (I) et (II).



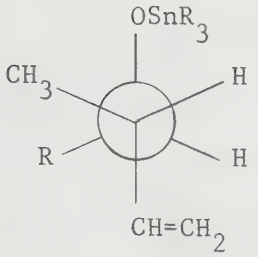
(I)



(II)

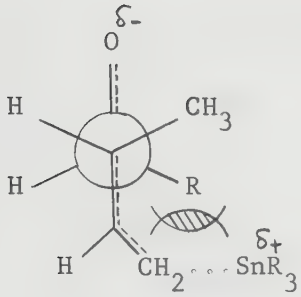
L'examen des modèles moléculaires montre qu'il existe dans (I) une interaction non liante entre R ($-CCl_3$, $-CCl_2H$, C_6H_5, C_6H_4-Cl) et CH_2 que l'on ne trouve pas dans (II). Cette interaction est plus importante que celle que l'on peut noter dans (II) entre R et CH_3.

La configuration (II) semble donc privilégiée : elle conduit à l'alcoxyétain, donc à l'alcool de configuration thréo.

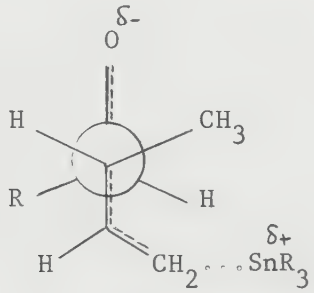


2) Dans le cas d'un allylique de configuration cis

Les deux états de transition possibles sont (III) et (IV) :

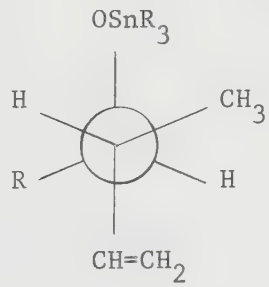


(III)



(IV)

Pour la même raison, (IV) est plus stable que (III) et on obtient de préférence l'adduit érythro :



Cet ensemble d'hypothèses justifie bien le résultat expérimental enregistré :

cis ⟶ érythro trans ⟶ thréo

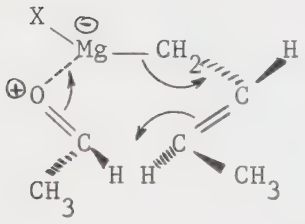
B - MECANISME "CYCLIQUE" SE_i'

Nous avons rappelé plus haut les arguments qui nous laissent penser que ce mécanisme n'intervient pas ou tout au moins n'est pas le mécanisme principal de l'addition. Il semblait intéressant d'essayer de prévoir la stéréochimie qui devrait accompagner un tel mécanisme et la comparer aux résultats expérimentaux.

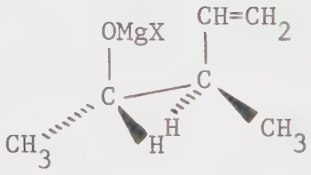
Notre raisonnement a été basé sur divers éléments relevés dans la littérature.

1) En faveur d'une stéréochimie différente de celle qui est observée expérimentalement

Des hypothèses concernant un mécanisme cyclique sont contenues dans une publication de Y. GAULT et H. FELKIN * et indiquent des états de transition possibles pour la réaction entre le bromure de crotylmagnésium et l'acétaldéhyde (55) ainsi que dans un article de H.E. ZIMMERMAN et M.D. TRAXLER sur la stéréochimie de la réaction d'IVANOV (56) :

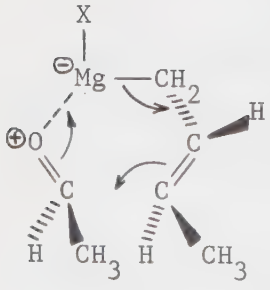


trans

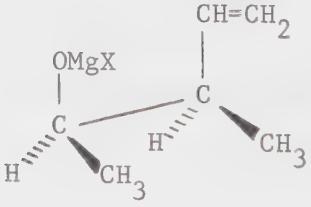


thréo

Etat de tansition favorisé : les deux méthyles sont en position trans



trans

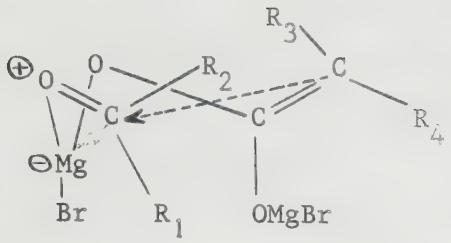


érythro

Etat de transition défavorisé : les deux méthyles sont en position cis

---

* Le même groupe de recherche a émis, plus tard, une hypothèse différente basée sur les dispositions axiales ou équatoriales des méthyles dans un état de transition chaise (51) ; nous l'examinerons en détail plus loin.



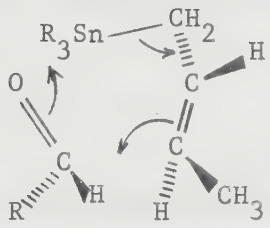
$R_1 = R_3 = C_6H_5$ Etat de transition favorisé
$R_2 = R_4 = H$ (2 C_6H_5 trans)

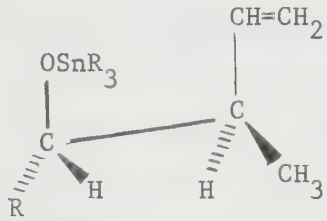
$R_1 = R_4 = C_6H_5$ Etat de transition défavorisé
$R_2 = R_3 = H$ (2 C_6H_5 cis)

$R_2 = R_3 = C_6H_5$ Etat de transition défavorisé
$R_1 = R_4 = H$ (2 C_6H_5 cis)

Si l'on admet une géométrie d'approche du même type pour les réactions qui nous intéressent, nous arrivons à la conclusion que les organostanniques trans et cis devraient conduire l'un et l'autre à l'alcool thréo.

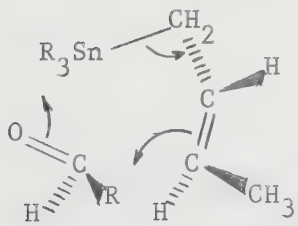
Organostannique trans

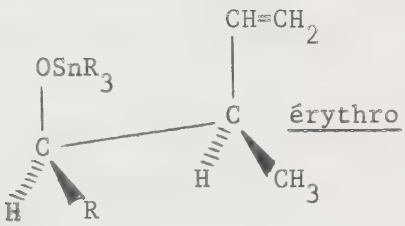




thréo

plutôt que

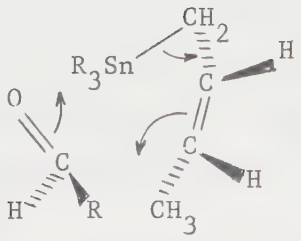




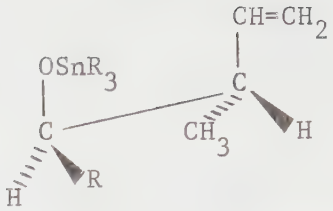
érythro

organostannique

cis

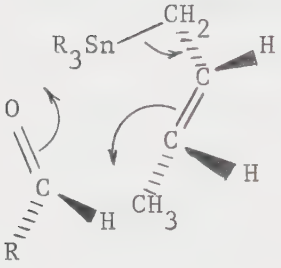


(VII)

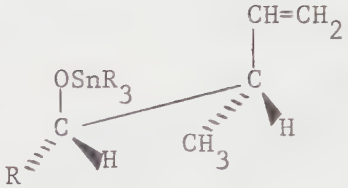


thréo

plutôt que



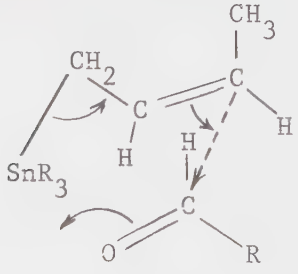
(VIII)



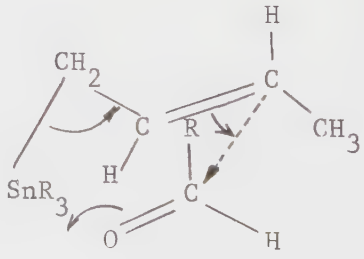
érythro

H.E. ZIMMERMAN envisage même pour la réaction d'IVANOV la possibilité d'un état de transition bateau ; un tel mécanisme devrait aussi conduire à l'alcool thréo quelque soit l'organostannique de départ :

Etats de transition privilégiés



(IX)



(X)

Une conformation bateau semble a priori peu probable compte tenu de la tension résultant de l'éclipsage de plusieurs liaisons. Cependant, certains auteurs pensent que le recouvrement des orbitales du carbonyle et de la double liaison éthylénique, constitue un facteur de stabilisation en faveur de ce type d'état de transition (57,58,59).

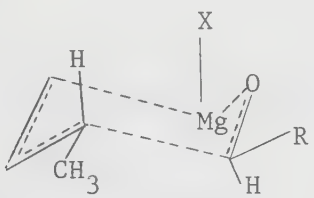
Dans la mesure où ces modèles représenteraient bien l'état de transition d'un mécanisme cyclique , une telle éventualité devrait être rejetée jusqu'ici puisqu'en réalité nous avons vu que trans → thréo mais que cis → érythro ; cet ensemble serait donc en faveur d'un mécanisme SE_2'.

En fait, nous allons voir qu'il n'est pas facile de prévoir la stéréochimie d'une réaction à six centres puisque d'autres arguments sont en opposition flagrante avec ceux que nous venons de développer.

2) <u>En faveur de la stéréochimie observée expérimentalement</u>

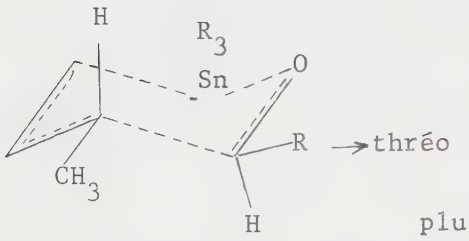
Dans une publication récente concernant la stéréochimie des réactions entre les aldéhydes et les réactifs de Grignard allyliques, H. FELKIN, Y. GAULT et G. ROUSSI (51) développent des arguments en faveur du mécanisme SE_2' et discutent de l'éventualité du mécanisme cyclique. Pour ces auteurs, la stabilité des états de transition "chaise" est liée à la position axiale ou équatoriale des divers substituants.

Par exemple, le magnésien allylique, supposé trans, conduirait à l'état de transition :



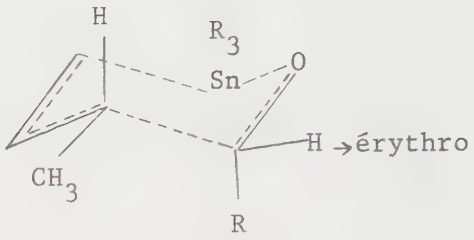
favorisé par la position biéquatoriale des substituants volumineux CH_3 et R.

Si l'on transpose une telle hypothèse dans notre cas, on arrive à la conclusion que l'organométallique trans devrait conduire à l'alcool thréo :



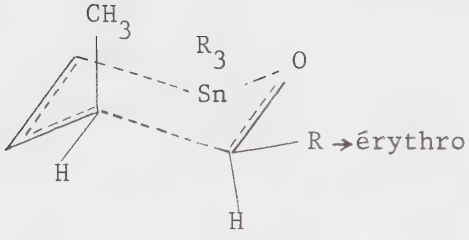
(XI)

plutôt que



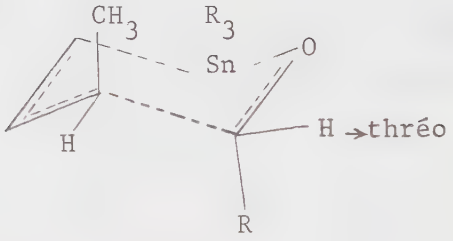
(XII)

Dans le cas de l'organométallique cis (CH_3 axial) on peut obtenir les états de transition (XIII) ou (XIV) :



(XIII)

ou



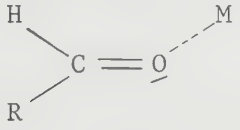
(XIV)

Pour (XIII) R est équatorial, ce qui devrait être plus favorable que (XIV) où R doit être axial.

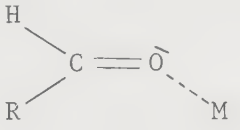
On peut cependant se demander si en réalité, il est permis de faire un tel raisonnement ; il s'agit d'un état de transition pour lequel les angles et les longueurs de "liaisons" sont mal définis et pour lequel l'analogie avec un dérivé cyclohexanique n'est pas forcément valable. En particulier, on peut se demander si la configuration axial

- équatorial (XIII) pour laquelle les groupes volumineux CH_3 et R font un angle de 60°, est réellement plus stable que la configuration axial-axial (XIV) dans laquelle ces groupes sont à 180° (malgré l'intervention d'interaction 1-3 diaxiale, notamment avec un des substituants de l'atome d'étain).

Enfin, un dernier argument peut être trouvé dans un travail de M. KARILA (59) concernant la condensation d'un organométallique allénique chiral sur les aldéhydes. Cet auteur, discutant un mécanisme SE_i', fait remarquer que la complexation oxygène-métal nécessaire à l'établissement de l'état de transition cyclique, peut intervenir selon une géométrie syn ou anti, la dernière étant plus stable :



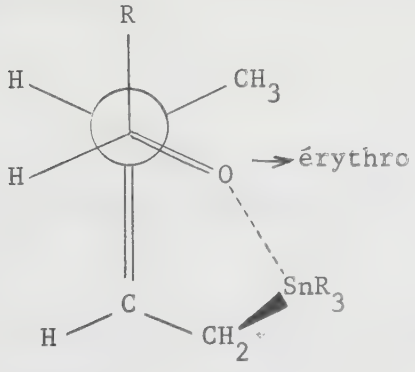
anti

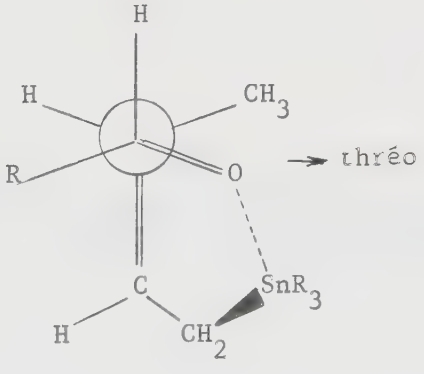


syn

Si l'on applique cette remarque dans notre cas :

Organostannique cis :



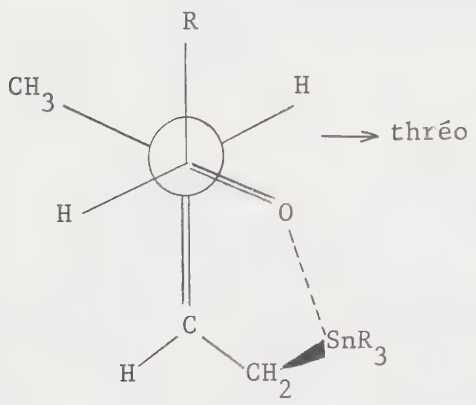


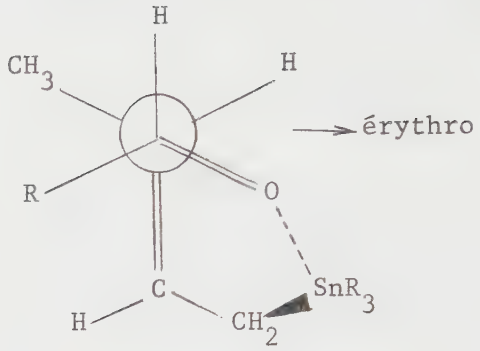
plutôt que

anti (XV)

syn (XVI)

Organostannique trans





plutôt que

anti
(XVII)

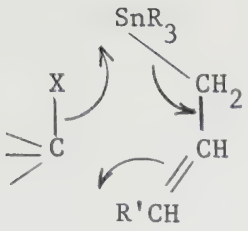
syn
(XVIII)

En conclusion, si la stéréochimie de l'addition d'organostanniques crotyliques aux aldéhydes, peut être interprétée sur la base d'un mécanisme SE_2', il ne semble pas que l'on puisse exclure, sur ces seuls résultats expérimentaux, le mécanisme cyclique SE_i'.

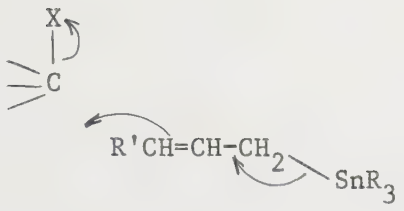
L'acquisition de nouvelles données, notamment la détermination de la stéréochimie de réaction d'organostanniques cycliques, est en cours au laboratoire, et devrait permettre de choisir, sans ambiguité entre les deux mécanismes.

IV - SUR LE MECANISME DE LA SUBSTITUTION DES HALOGENURES PAR LES ORGANOSTANNIQUES ALLYLIQUES

Si l'on admet que les produits de réaction entre les organostanniques allyliques et les halogénures fonctionnels, proviennent d'une substitution directe, deux mécanismes peuvent être à nouveau envisagés pour tenir compte de la transposition allylique :



SE_i'



SE_2'

Aucun résultat ne nous permet actuellement de choisir entre ces deux possibilités ; l'étude de la réactivité d'halogénures optiquement actifs (stéréochimie de la substitution au niveau du carbone asymétrique) est en cours de réalisation, et pourrait déboucher sur un argument en faveur de l'un ou de l'autre mécanisme.

RESUME ET CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons tout d'abord abordé l'étude de la réactivité de dérivés allyliques de l'étain vis à vis de composés à liaisons acétyléniques ou éthyléniques activées. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'addition d'organostanniques allyliques à l'acétylènedicarboxylate de méthyle et de montrer qu'elle est accompagnée d'une transposition allylique totale. Si nous avons tenté de généraliser cette réaction à d'autres composés acétyléniques ou éthyléniques, nous avons surtout axé nos recherches en vue de connaître son déroulement stéréochimique. Nos efforts se sont révélés infructueux dans ce sens. Nous avons d'autre part, mis en évidence l'addition avec transposition allylique dans le cas des dérivés allyliques du silicium.

Ces résultats nous ont amenés à rechercher d'autres cas d'addition accompagnée de transposition et nous avons choisi d'étudier la réactivité des dérivés crotyliques de l'étain vis-à-vis des aldéhydes. Nous avons montré que cette réaction d'addition a lieu effectivement avec transposition allylique totale. L'étude stéréochimique des alcools isolés à partir des adduits, nous a permis de démontrer la stéréospécificité de l'addition ; le crotyltributylétain trans conduit essentiellement à l'alcool thréo alors que son isomère cis donne l'alcool érythro.

Dans certaines conditions, ces réactions suivent un cours différent : à plus haute température, les organostanniques allyliques réagissent avec les aldéhydes α-halogénés. Nous avons envisagé diverses hypothèses permettant d'expliquer ce comportement, mais il ne nous a pas été possible d'effectuer un choix définitif.

Nous avons également mis en évidence des réactions de monosubstitution de dérivés allyliques de l'étain avec des esters α-halogénés. Ce type de réaction permet donc de réaliser la synthèse d'aldéhydes et esters éthyléniques α-halogénés difficiles d'accès.

Enfin, la dernière partie de ce travail a été consacrée à l'étude des différents mécanismes réactionnels pouvant intervenir. Si l'ensemble de nos résultats permet de rejeter l'intervention de mécanismes du type SE_2, il ne nous est pas possible, pour l'instant, d'effectuer un choix sans ambiguité entre le mécanisme "cyclique" SE_i' et "ouvert" SE_2'.

Un certain nombre de données expérimentales doivent encore être acquises avant de pouvoir résoudre ce problème.

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cette dernière partie, après avoir décrit les techniques nous ayant permis de réaliser ce travail, nous examinerons la synthèse des matières premières, puis préciserons les détails expérimentaux relatifs aux trois premières parties.

I - TECHNIQUES GENERALES

A - DOSAGE DES ELEMENTS

1) Etain

Les méthodes de détermination quantitative de l'étain dans les composés organostanniques nécessitent, généralement, le passage à l'état d'oxyde (60, 61).

Les différences essentielles résident dans le mode d'attaque de la substance et le choix de l'oxydant (62, 63).

Nous avons utilisé l'acide sulfurique concentré pur (63) selon le processus suivant : on ajoute 1 à 2 ml d'acide sulfurique concentré à une quantité de 0,2 à 0,3 g de substance. Après avoir laissé "digérer" pendant une heure, on chauffe très progressivement au bain de sable. Le résidu est alors calciné à poids constant.

2) Silicium

On procède d'une manière identique. L'oxydation est obtenue par traitement, à l'acide sulfurique concentré, d'un poids connu de substance en présence de quantités catalytiques de mercure (64).

3) Halogène

La méthode de STEPANOW-BACON a été utilisée pour les halogénures organiques .

4) Autres éléments

Les déterminations ont été effectuées par le Laboratoire de microanalyse du C.N.R.S.

APPAREILS	COLONNES
HEWLET-PACKARD FM 5750 Gaz Vecteur : Hélium P_{He} : 3 kg/cm^2 Détection : Catharomètre Colonnes : 0,6 x 180 cm	- SILICONE UCW 98 5 % - Chromosorb W - 60-80 mesh - SILICONE UCW 98 10 % - Chromosorb W - 60-80 mesh - POLYPROPYLENE GLYCOL (PPG) 30 % - Chromosorb W - 60-80 mesh - CASTORWAX 30 % - Chromosorb W - 60-80 mesh - APIEZON 5 % - Chromosorb W - 60-80 mesh
VARIAN-AEROGRAPH A 1200 Gaz Vecteur : Azote Débit : 25 ml/mn Détection : Ionisation de flamme Colonnes : 0,3 x 300 cm	- AEROPAK 30 - Chromosorb W - 100-120 mesh - CARBOWAX 20 M 10 % - Chromosorb W - 80-100 mesh - DEGS 10 % - Chromosorb W - 80-100 mesh (AW)

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPV) :

Caractéristiques des appareils et des colonnes

B - CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES

1) Chromatographie en phase gazeuse (CPV)

Les caractéristiques des appareils ainsi que des différentes colonnes utilisées sont présentées ci-contre.

2) Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Nous avons utilisé un appareil PERKIN-ELMER R 12 fonctionnant à 60 mégacycles. Les spectres ont été enregistrés purs ou en solution dans le tétrachlorure de carbone, avec pour référence interne, le tétraméthylsilane.

Nous utiliserons les abréviations suivantes pour la description des spectres : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet) qi (quintuplet), Sx (sextuplet), m (massif complexe).

3) Spectrographie infrarouge (IR)

Les spectres de routine ont été enregistrés au moyen de spectrographes PERKIN-ELMER 457 ou BECKMAN IR 10.

II - MATIERES PREMIERES

A - DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN

L'oxyde de tributylétain, produit commercial (RHONE-POULENC), est la base de toutes les synthèses mises en jeu.

1) Allyltributylétain

L'allyltributylétain est préparé par réaction de l'oxyde de tributylétain avec le chlorure d'allylmagnésium (65) :

$$CH_2=CHCH_2MgCl + 1/2(C_4H_9)_6Sn_2O \longrightarrow (C_4H_9)_3SnCH_2CH=CH_2 + 1/2\ MgO$$

Le chlorure d'allylmagnésium est préparé à partir de 76,5 g (1 mole) de chlorure d'allyle en solution dans 1,2 litre d'éther anhydre et de 145 g (6 at.g.) de magnésium. L'oxyde de tributylétain (150 g ; 0,25 mole) est ajouté goutte à goutte. Après un reflux de l'éther pendant 6 heures, le milieu est hydrolysé avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. On obtient ainsi 140 g (Rdt : 84 %) d'allyltributylétain ($E_{0,6}$= 100°).

Analyse pour $C_{15}H_{32}Sn$:	C	H	Sn
calculé :	54,38	9,66	35,86
trouvé :	54,61	9,50	35,00

2) Crotyltributylétain

Nous avons eu recours à deux modes de synthèse différents. Les proportions différentes d'isomères cis et trans obtenus ont ainsi permis d'effectuer les études stéréochimiques (cf. 2ème partie).

a - voie magnésienne

Le crotyltributylétain est préparé par réaction de l'oxyde de tributylétain avec le chlorure de crotylmagnésium :

$$CH_3CH{=}CHCH_2MgCl + 1/2(C_4H_9)_6Sn_2O \longrightarrow (C_4H_9)_3SnCH_2CH{=}CHCH_3 + 1/2\ MgCl_2 + 1/2\ MgO$$

Le mode opératoire et les quantités molaires sont les mêmes que pour la synthèse de l'allyltributylétain.

Le crotyltributylétain ($E_{0,2}$= 95°) est obtenu avec un rendement de 80 %.

Analyse pour $C_{16}H_{32}Sn$:	C	H
calculé :	55,65	9,85
trouvé :	55,09	9,72

L'analyse du mélange d'isomères est réalisée par CPV (SILICONE 5 %, θ : 190°, FM 5750). Les pourcentages varient légèrement selon les préparations, autour de 40 % d'isomère cis et 60 % de trans.

b - voie sodique

Le crotyltributylétain est préparé selon la méthode décrite par H.G. KUIVILA et J.A. VERDONE (8, 66) :

$$(C_4H_9)_3SnBr + 2\ Na \xrightarrow{NH_3\ liquide} (C_4H_9)_3SnNa + NaBr \qquad (67)$$

$$(C_4H_9)_3SnNa + \underset{trans}{ClCH_2CH{=}CHCH_3} \xrightarrow{NH_3\ liquide} (C_4H_9)_3SnCH_2{=}CHCH_3 + NaCl$$

Dans un grignard de 1 litre, on condense 400 ml d'ammoniac. Dans toutes les opérations qui suivent, le grignard sera maintenu à la température de (-70°).

On ajoute 10,7 g (0,466 at.g) de sodium. L'addition terminée, l'agitation est maintenue pendant deux heures. On ajoute alors, goutte à goutte, 86,3 g (0,233 mole) de bromure de tributylétain puis, le milieu est

soumis à une vive agitation pendant deux heures. Enfin, 21,1 g (0,233 mole) de chlorure de crotyle (SCHUCHARDT ; trans à 95 %) sont ajoutés goutte à goutte.

Après deux heures d'agitation, on ajoute 200 ml de pentane anhydre et laisse évaporer l'ammoniac pendant une nuit. Le résidu est hydrolysé avec une solution saturée de chlorure d'ammonium ; la phase organique séchée, donne par distillation 38 g de crotyltributylétain (Rdt : 48 %).

L'étude en CPV indique approximativement une proportion de 90 % d'isomère trans et de 10 % d'isomère cis (SILICONE 5 % ; θ = 190° ; FM 5750).

Note :

Nous nous sommes basés, pour attribuer les configurations trans et cis du crotyltributylétain, sur les caractéristiques spectrales et chromatographiques, en les comparant aux données citées dans la littérature (8, 66).

Nous observons en IR, pour le mélange 60/40 une bande à 1660 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$) pour l'isomère trans, et une autre légèrement plus intense à 1640 cm^{-1} correspondant à l'isomère cis (cette relation d'intensité est logique compte tenu de la plus grande symétrie du trans). Le mélange 90/10 présente une bande à 1660 cm^{-1} avec un épaulement vers 1640 cm^{-1} (KUIVILA et VERDONE (8) indiquent respectivement pour les isomères trans et cis du crotyltriméthylétain 1655 cm^{-1} et 1640 cm^{-1}).

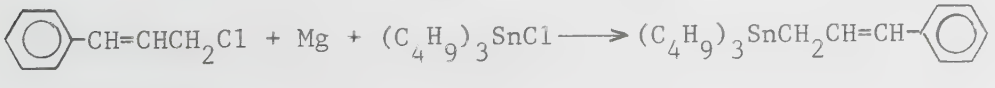
La bande $\gamma_{CH=CH}$ (trans) à 960 cm^{-1} est commune, mais d'intensité plus forte pour le mélange 90/10.

L'absence totale d'absorption entre 3095 cm^{-1} et 3075 cm^{-1} caractérisant les vibrations $\nu_{=C-H}$ du groupement $-CH=CH_2$ (81), permet de préciser l'absence d'isomère méthylallylique, d'ailleurs peu probable (8).

Enfin, l'ordre de sortie en CPV des isomères (trans, puis cis) sur une colonne SILICONE est bien en accord avec les observations de D. SEYFERTH et collaborateurs (69).

3) Cinnamyltributylétain

Le cinnamyltributylétain est préparé par la réaction "in situ" du chlorure de tributylétain avec le chlorure de cinnamylmagnésium dans l'éther



Mode Opératoire :

On introduit, dans un grignard de 500 ml, 31 g (1,3 at.g.) de magnésium et 16,3 g (0,05 mole) de chlorure de tributylétain dans 20 ml d'éther. On ajoute ensuite, goutte à goutte, 20 g (0,13 mole) de chlorure de cinnamyle en solution dans 200 ml d'éther anhydre.

La réaction terminée, on hydrolyse avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, puis extrait à l'éther. On obtient 61 g de cinnamyltributylétain ($E_{0,2}$= 130°).

B - DERIVES ALLYLIQUES DU SILICIUM

1) Allyltriméthylsilane

L'allyltriméthylsilane est préparé par action du chlorotriméthylsilane sur le bromure d'allylmagnésium, ce dernier étant en excès par rapport à la quantité stoechiométrique (68).

On le distille à l'aide d'une colonne CADIOT.(E_{765}= 85° ; littérature E_{737}= 84°).

Le rendement est de 30 %.

2) Crotyltriméthylsilane

Le crotyltriméthylsilane est préparé par réaction du crotyllithium avec le chlorotriméthylsilane, selon la méthode décrite par D. SEYFERTH et collaborateurs (69), le crotyllithium étant lui-même préparé à partir du crotyltriphénylétain et du phényllithium :

$$(C_6H_5)_3SnCl + 2\ Na \xrightarrow{NH_3\ liquide} (C_6H_5)_3SnNa + NaCl \qquad (70)$$

$$(C_6H_5)_3SnNa + ClCH_2CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{NH_3\ liquide} (C_6H_5)_3SnCH_2CH{=}CHCH_3 + NaCl$$

$$(C_6H_5)_3SnCH_2CH{=}CHCH_3 + C_6H_5Li \longrightarrow LiCH_2CH{=}CHCH_3 + (C_6H_5)_4Sn\downarrow$$

$$LiCH_2CH{=}CHCH_3 + (CH_3)_3SiCl \longrightarrow (CH_3)_3SiCH_2CH{=}CHCH_3 + LiCl$$

Mode Opératoire :

On introduit dans un grignard, 72 g (0,178 mole) de crotyltriphénylétain en solution dans 300 ml d'éther. On verse ensuite, goutte à goutte, 198 ml d'une solution de phényllithium dans l'éther titrant 0,9 mole/l. Le tétraphénylétain précipite, et une solution jaune de crotyllithium en résulte. On y ajoute 19,3 g (0,178 mole) de chlorotriméthylsilane.

Après chauffage au reflux de l'éther pendant 10 heures, la phase organique est hydrolysée, et distillée à l'aide d'une colonne CADIOT.

On obtient 13 g de crotyltriméthylsilane (Rdt : 57 %) (E_{769}= 110°-115°).

Les caractéristiques physicochimiques (IR et RMN) sont en accord avec les données citées par la littérature.

C - MATIERES PREMIERES ORGANIQUES

1) Dérivés acétyléniques

a - acétylènedicarboxylate de méthyle

Le produit utilisé est un produit commercial (FLUKA).

b - dicyanoacétylène

Nous l'avons préparé en suivant la méthode décrite par C. MOUREU et J.C. BONGRAND (71).

c - propiolonitrile

Ce composé a été préparé selon la méthode de C. MOUREU et J-C. BONGRAND : déshydratation de l'amide propiolique par l'anhydride phosphorique (72).

2) Dérivés éthyléniques

a - fumarate de méthyle

Nous l'avons obtenu par estérification de l'acide fumarique en utilisant l'acide chlorhydrique comme catalyseur (Rdt : 90 %). F = 102°.

b - maléate de méthyle

Nous avons procédé à une estérification à partir de l'anhydride maléique, en utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur. Un traitement

au carbonate de sodium s'avère nécessaire pour éliminer le monoester.

$E_{23} = 107°$ $n_D^{20} = 1,4392$

c - fumaronitrile

Il est obtenu par déshydratation du diamide fumarique, par l'anhydride phosphorique (73,74,75) avec un rendement de 78 % (F = 96°).

L'amide est obtenu avec un rendement de 80 % en traitant le fumarate de méthyle par l'ammoniaque pendant 24 heures à température ambiante.

III - TRAVAIL EXPERIMENTAL RELATIF A LA PREMIERE PARTIE

REACTIVITE DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN ET DU SILICIUM VIS A VIS DE COMPOSES A LIAISONS ACETYLENIQUES OU ETHYLENIQUES ACTIVEES

Chapitre I : REACTIVITE DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN VIS A VIS DE COMPOSES A LIAISONS ACETYLENIQUES OU ETHYLENIQUES ACTIVEES

I - ESTERS ET NITRILES ACETYLENIQUES

A- ACETYLENEDICARBOXYLATE DE METHYLE

1) Réaction avec l'allyltributylétain

Nous avons mis à réagir, pendant 50 heures à 120°, 10 g (0,0302 mole) d'allyltributylétain et 4,3 g (0,0302 mole) d'acétylènedicarboxylate de méthyle, dans 60 g de toluène anhydre. Le toluène a pour rôle d'homogénéiser le milieu réactionnel, les deux réactifs de départ n'étant pas miscibles.

Après récupération du toluène, nous isolons, par distillation, les fractions suivantes :

1/	$E_{0,2}$ = 95-100°	2 g	
2/	$E_{0,2}$ = 145°	8,5 g	n_D^{20} = 1,4940
3/	Résidus	3,6 g	

La fraction 1 est identifiée par RMN et CPV à l'allyltributylétain (silicone 5 %, θ = 160°, FM= 5750), alors que la fraction 2 correspond à l'adduit ayant la structure suivante :

$$\overset{(a)}{CH_3OOC}-\underset{\underset{\overset{(c)}{CH_2}-\overset{(d)}{CH}=\overset{(e)}{CH_2}}{|}}{\overset{}{C}}=C\left[\overset{(f)}{Sn(C_4H_9)_3}\right]\overset{(b)}{COOCH_3}$$

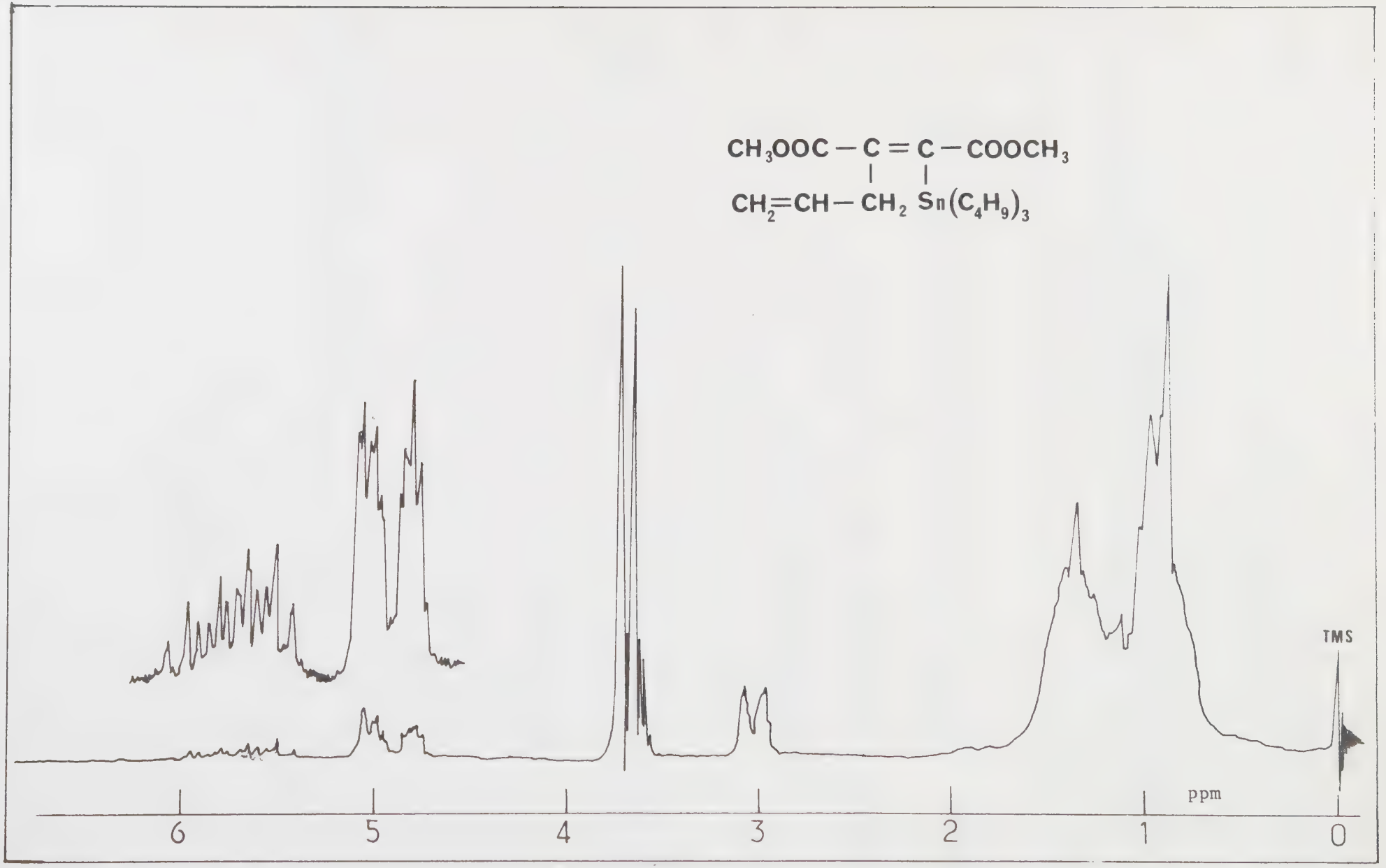


Figure 1

- IR : Nous observons une bande large centrée à 1720 cm^{-1}, attribuée aux vibrations $\nu_{C=O}$ des groupements esters, ainsi que 2 bandes à 1630 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} (bandes de vibration $\nu_{C=C}$).

- RMN (fig. 1) : Nous observons 2 singulets situés à 3,70 ppm et 3,78 ppm (intégration 6 H) ; ils correspondent aux protons Ha et Hb qui ne sont pas équivalents.

Le doublet situé à 3,07 ppm (2 H) est dû aux protons allyliques Hc. Dans la région des protons éthyléniques, nous notons un massif complexe de 4,8 à 5,3 ppm (2 H) attribué aux protons He ainsi qu'un multiplet de 5,5 à 6,2 ppm (1 H) caractéristique du proton vinylique Hd.

Le massif complexe situé entre 0,7 et 1,7 ppm représente les protons butyliques Hf (27 H).

Analyse pour $C_{21}H_{32}O_4Sn$:	C	H	Sn
calculé :	52,27	8,03	25,08
trouvé :	52,79	8,02	25,20

a/ tentatives de détermination de la stéréochimie d'addition

- Essais de scission de la liaison Sn-C

. méthanolyse : 5 g (0,0105 mole) d'adduit et 3,2 g de méthanol absolu (10 fois la quantité stoechiométrique) sont chauffés au reflux pendant 5 jours.

. action de l'acide benzoïque : 11,9 g (0,025 mole) d'adduit sont traités par 3,35 g (0,027 mole) d'acide benzoïque, à 120° pendant 25 heures, dans le toluène comme solvant (25 g).

Nous récupérons par distillation, après départ du toluène, une fraction organique ($E_{0,5}$=70-95°) et une fraction cristallisée identifiée au benzoate de tributylétain ($E_{0,5}$=135°).

. transformation en composés siliciés homologues : Les organolithiens utilisés, le phényllithium et le méthyllithium, sont préparés dans l'éther, selon les méthodes décrites dans la littérature (76-78), et dosés avant usage par la technique de double titration (79).

Dans un grignard de 250 ml, on introduit 20 g (0,0422 mole) d'adduit stannique, en solution dans 50 ml d'éther anhydre. On ajoute goutte à goutte 42,8 ml (0,0428 mole) de phényllithium en solution dans l'éther.

Après agitation pendant 2 heures, on ajoute 4,7 g (0,043 mole) de chlorotriméthylsilane. L'agitation est alors maintenue pendant 10 heures ; on effectue ensuite une hydrolyse avec 50 ml d'eau, suivie d'une extraction à l'éther.

La distillation, après départ de l'éther, permet d'isoler les fractions suivantes :

1/ $E_{0,1}$ = 40-75°	0,8 g
2/ $E_{0,2}$ = 90-120°	9 g
3/ $E_{0,2}$ = 140-150°	6 g
4/ Résidus	5 g

- Essais de transformation des fonctions esters

∘ saponification : 15,8 g d'adduit stannique sont traités par 40 g d'une solution aqueuse de potasse 0,1 N, et chauffés dans un bain d'huile à 100° pendant 3 heures. On effectue ensuite un entraînement à la vapeur d'eau, de façon à isoler le diacide éventuellement formé. On acidifie, puis extrait à l'éther.

On obtient une huile jaune, non cristallisable.

Des essais parallèles avec la potasse alcoolique n'ont pas donné de résultats positifs.

∘ réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium : On introduit dans un grignard de 250 ml, 11,4 g (0,3 mole) d'hydrure de lithium et d'aluminium (excès), auxquels on ajoute 80 ml d'éther. Le milieu réactionnel est refroidi à 0°. On additionne très lentement 14 g (0,0296 mole) d'adduit stannique. Après une nuit de reflux, l'hydrolyse est effectuée à l'aide d'une solution saturée de chlorure de sodium. On obtient après distillation, les fractions suivantes :

1/ $E_{0,3}$ = 50-70°	1,1 g
2/ $E_{0,3}$ = 80°	5 g
3/ $E_{0,2}$ = 135°	2 g
4/ résidus	5,2 g

Il n'a pas été possible d'identifier la fraction organique 1 ; Elle contient six produits en CPV (silicone 10 % - progr. 50° à 300° - 10°/mn FM 5750).

La fraction 2 a été identifiée à l'hydrure de tributylétain.

La fraction 3 est l'adduit de départ.

b/ Réaction avec le crotyltributylétain

Un mélange de 10 g (0,029 mole) de crotyltributylétain et de 4,2 g (0,029 mole) d'acétylènedicarboxylate de méthyle, dans 40 g de toluène, est chauffé dans un bain d'huile à 120° pendant 75 heures.

Après élimination du toluène sous un vide réduit, nous isolons les fractions suivantes :

1/ E_{26} = 97° 0,8 g
2/ $E_{0,3}$ = 95° 5,4 g
3/ $E_{0,2}$ = 140-145° 4,6 g
4/ résidus 3,2 g

Les fractions 1 et 2 sont constituées par les réactifs de départ (RMN et IR), alors que la fraction 3 est identifiée à l'adduit stannique.

détermination de structure de la fraction 3 :

$$CH_3OOC - \underset{\underset{CH_3CHCH=CH_2}{|}}{C} = C\left[Sn(C_4H_9)_3\right]COOCH_3$$

- IR : - une bande large centrée à 1730 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ des groupes esters)
- deux bandes à 1630 et 1595 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$)

- RMN (fig. 2) : 2 singulets situés à 3,71 et 3,76 ppm correspondent aux protons des groupes esters ($COOCH_3$).

Dans la région des protons éthyléniques, nous distinguons un ensemble de signaux caractéristiques d'un groupement vinyle $-CH=CH_2$. Nous repérons enfin, dans la région des protons butyliques un doublet centré à 1,22 ppm, caractéristique d'un groupement méthyle en position allylique ; un groupe méthyle en bout de chaîne (structure non transposée) aurait un déplacement chimique voisin de 2 ppm.

L'intégration du massif des protons butyliques fournit 30 protons (27 H + 3 H du groupe CH_3).

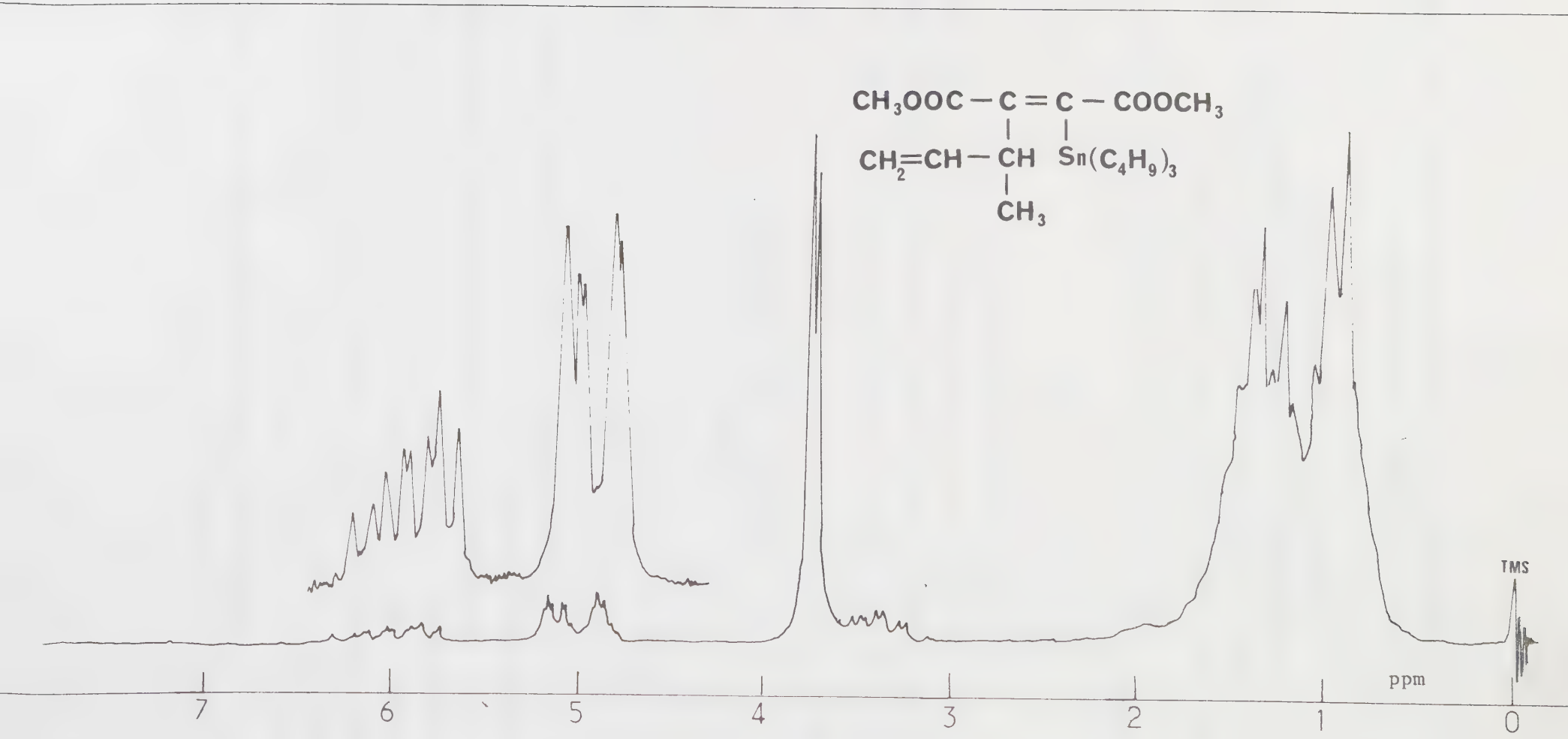


Figure 2

Analyse pour $C_{22}H_{34}O_4Sn$:	C	H	Sn
calculé :	53,23	8,24	24,37
trouvé :	53,74	8,21	24,90

B- DICYANOACETYLENE

Une solution de 10 g d'allyltributylétain dans 30 ml de toluène anhydre est introduite dans un réacteur.

On ajoute goutte à goutte, sous courant d'argon, la quantité stoechiométrique de dicyanoacétylène, en solution dans 60 ml de toluène.

On assiste à un léger échauffement du milieu.

Après départ du toluène, nous observons un résidu noir indistillable.

Les études physicochimiques classiques (IR, RMN) n'ont pas permis de connaître la nature de ce résidu.

C- PROPIOLONITRILE

L'allyltributylétain (10 g ; 0,0353 mole) et le propiolonitrile (1,8 g ; 0,0353 mole) chauffés en tube scellé*, pendant 40 heures à 100°, réagissent pour donner après distillation quatre fractions :

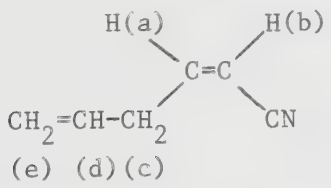
1/ fraction recueillie à (-80°) sous un vide de 0,3 mm de Hg - n_D^{24} = 1,4570 — 1,2 g

2/ $E_{0,3}$ = 95° — 5,8 g

3/ $E_{0,3}$ = 130° — 3,4 g

4/ Résidus — 2 g

La fraction 1 est le nitrile α-éthylénique :



* Le scellement du tube doit être effectué avec précautions, sous atmosphère d'argon, à cause de l'instabilité du nitrile qui explose en atmosphère d'oxygène.

- IR : $\nu_{=C-H}$: 3080 cm^{-1} ; ν_{CN} : 2220 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1640, 1620 cm^{-1}.

- RMN (fig. 3) : Le proton Ha est couplé avec le proton Hb puis avec les 2 protons Hc. Son signal se présente sous la forme de 2 triplets enchevêtrés, vers 6,5 ppm. La constante de couplage entre ces 2 protons ($J_{a,b}$ = 10,5 Hz) est caractéristique d'un couplage cis. Le proton Hb, couplé avec le proton Ha se présente sous forme d'un doublet vers 5,4 ppm ; chaque raie de ce doublet est transformée en triplet par un couplage allylique avec les 2 protons Hc. Le signal du proton Hc est un triplet dont chaque raie est elle-même triplet (couplage allylique avec les protons He) vers 3,1 ppm. Ces attributions ont été confirmées par des expériences de découplage de spin. On notera en particulier que l'irradiation de Hc fait apparaître Ha sous forme de doublet ($J_{a,b}$ = 10,5 Hz).

Analyse pour C_6H_7N :	C	H	N
calculé :	77,41	7,52	15,02
trouvé :	76,71	7,61	14,94

fraction 3 : Nous avons résolu le problème de structure en synthétisant un échantillon de tributylstannylpropiolonitrile par une autre voie.

- Synthèse du tributylstannylpropiolonitrile (18)

$(C_4H_9)_3Sn-C\equiv C-CN$

On ajoute goutte à goutte, 6,3 g (0,0196 mole) de méthoxytributylétain à 1 g (0,0196 mole) de propiolonitrile, le nitrile étant maintenu à 0°. On laisse reposer 2 heures à température ambiante, puis on élimine sous vide le méthanol formé. On isole 6 g de produit, identifié par RMN ainsi que par l'analyse (Rdt : 90 %).

$E_{0,3}$ = 125° $\qquad\qquad$ n_D^{24} = 1,4975

Les spectres IR de cet échantillon et du produit constituant la fraction 3 sont rigoureusement identiques ($\nu_{C=C} = \nu_{C=N}$: 2250 cm^{-1}). Les temps de rétention en CPV sont égaux (silicone 10 %, θ = 210°, FM 5750).

Analyse de la fraction 3 pour $C_{15}H_{27}Sn$:	C	H	N
calculé :	52,94	7,94	4,11
trouvé :	52,80	8,17	4,01

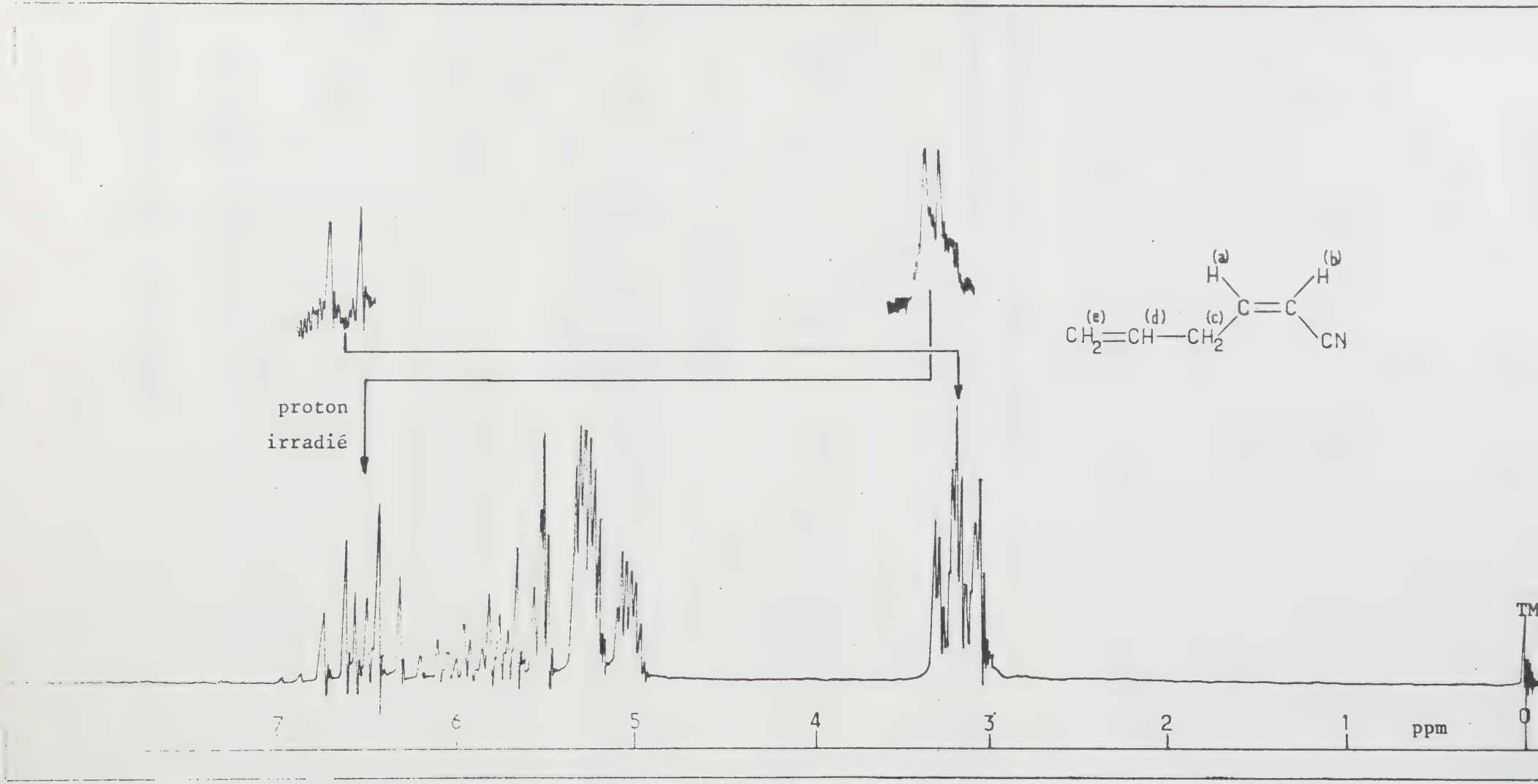


Figure 3

II - ESTERS ET NITRILES α-ETHYLENIQUES

A- ESTERS α-ETHYLENIQUES

1) Fumarate de méthyle

Un mélange de 10 g (0,0302 mole) d'allyltributylétain et de 4,35 g (0,0302 mole) de fumarate de méthyle, dans 15 g de toluène anhydre, est chauffé dans un bain d'huile pendant 64 heures, à 120°, en tube scellé.

Les réactifs de départ sont récupérés par distillation. Nous observons une isomérisation partielle du fumarate de méthyle en maléate de méthyle ; la proportion de maléate de méthyle est évaluée par CPV à 57 % (DEGS -θ = 125° - A)200).

2) Maléate de méthyle

Les essais ont été conduits dans les mêmes conditions : à la distillation on récupère l'intégralité des produits de départ.

B- NITRILES α-ETHYLENIQUES

1) Fumaronitrile

10 g d'allyltributylétain et 2,34 g de fumaronitrile sont mis à réagir, en tube scellé, pendant 3 heures à 200°. Aucune réaction n'est intervenue au bout de ce temps.

2) Tetracyanoéthylène

Les différents essais ont été effectués avec des quantités stoéchiométriques de réactifs de départ (0,0302 mole). Ils ont tous conduit à l'obtention de polymères non identifiés.

Chapitre II : REACTIONS DE DERIVES ALLYLIQUES DU SILICIUM AVEC L'ACETYLENEDICARBOXYLATE DE METHYLE

Les expériences décrites ci-dessous sont réalisées dans un tube en pyrex, scellé, chauffé en autoclave à la température de 180°.

I - ACTION DE L'ALLYLTRIMETHYLSILANE

Le mélange réactionnel de départ est constitué par 10 g (0,088 mole) d'allyltriméthylsilane et 12,4 g (0,088 mole) d'acétylène-dicarboxylate de méthyle. Ce mélange est chauffé pendant 4 heures.

Quatre fractions sont isolées par distillation.

1/ E_{759} = 84°	5,3 g	
2/ $E_{0,4}$ = 45-70°	7,4 g	
3/ $E_{0,8}$ = 110°	7,2 g	n_D^{20} = 1,4692
4/ Résidus	2,2 g	

Les fractions 1 et 2 sont identifiées aux réactifs de départ (RMN et CPV).

La fraction 3 est l'adduit silicié :

$$\begin{array}{l} CH_3OOC - C = C - COOCH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \quad\ | \\ CH_2 = CH - CH_2 \quad Si(CH_3)_3 \end{array}$$

Ce produit présente en IR une bande large centrée à 1730 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ du groupe ester) et deux bandes à 1650 et 1610 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$).

En RMN (fig. 4), nous remarquons deux singulets (intensité 6 H) correspondant aux protons des deux groupes esters inéquivalents $-COOC\underline{H}_3$), ainsi que deux autres singulets (0,05 et 0,12 ppm) caractéristiques des protons méthyliques du groupe $Si(C\underline{H}_3)_3$. Un doublet complexe (3,1ppm) montre la présence de protons allyliques, alors que dans la région des protons éthyléniques, nous observons un ensemble de signaux caractérisant

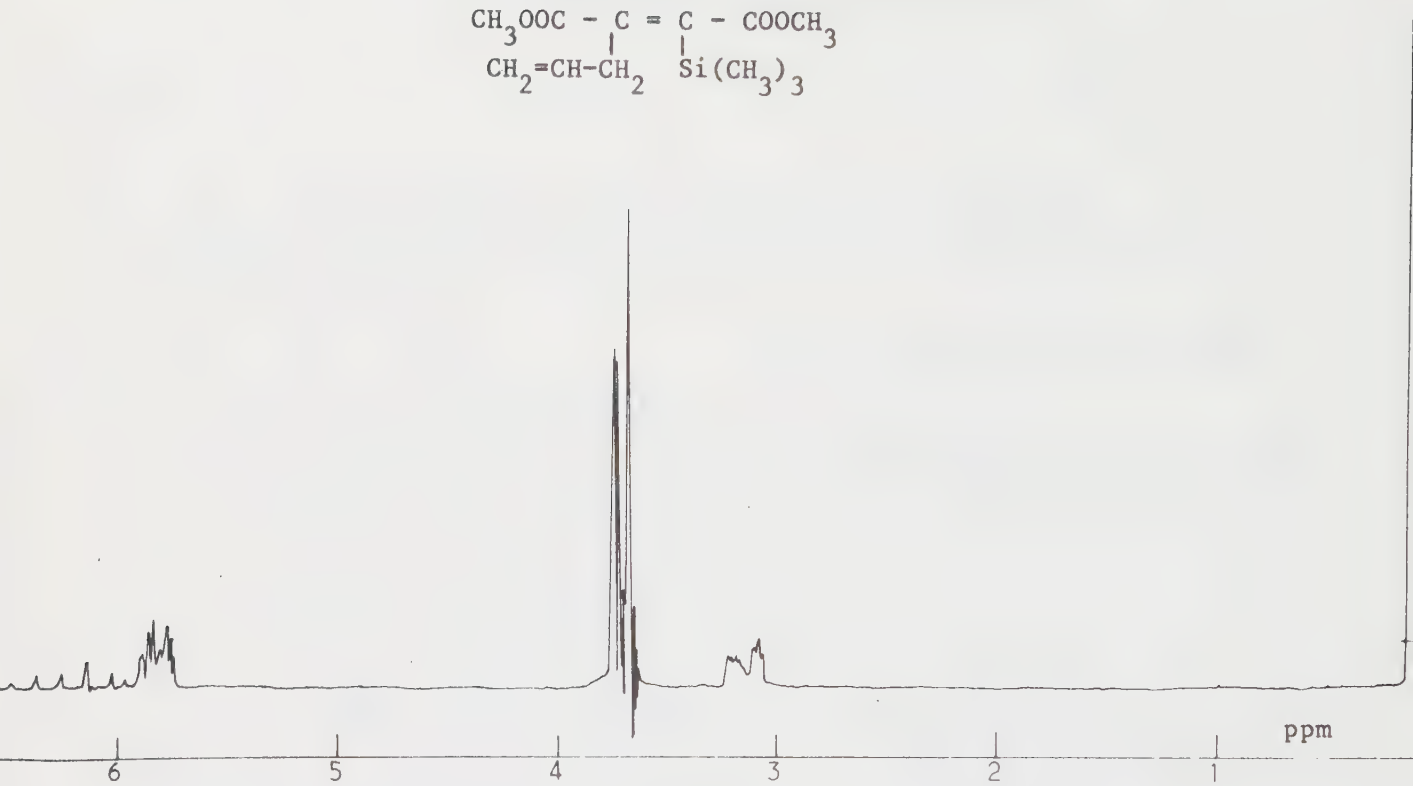


Figure 4

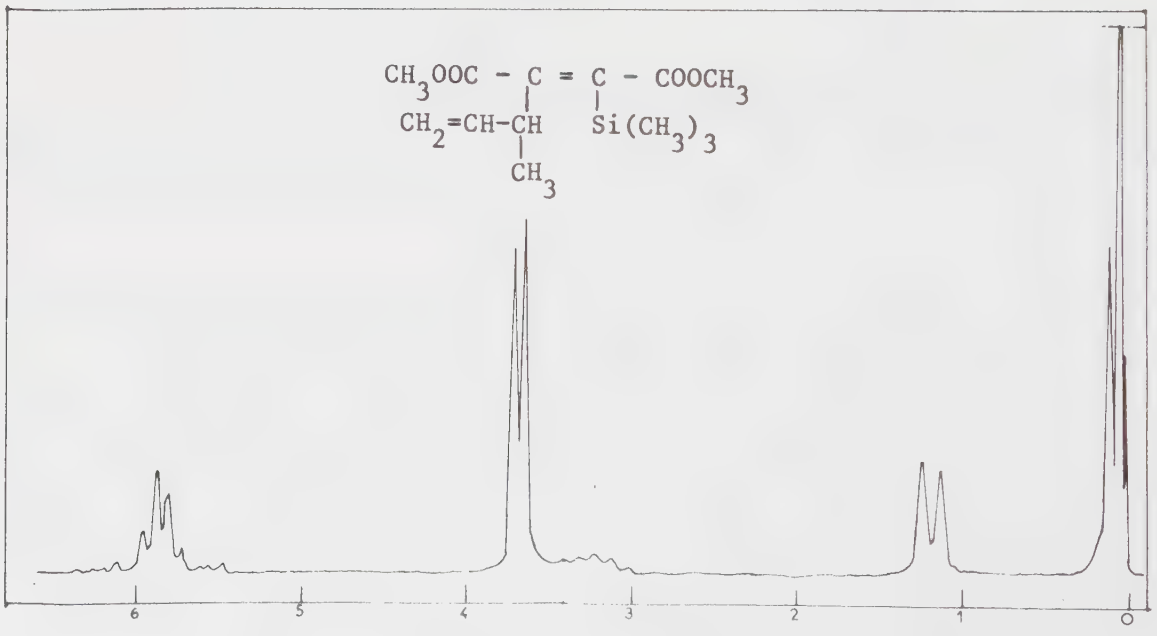


Figure 5

un groupe $-CH=CH_2$.

Analyse pour $C_{13}H_{20}O_4Si$:	C	H	Si
calculé :	56,20	7,80	10,9
trouvé :	56,30	7,34	10,0

- Essai de réaction d'échange avec le méthoxytributylétain

Nous avons appliqué le mode opératoire décrit par B. BELLEGARDE (26) mais sans succès dans ce cas particulier.

II - ACTION DU CROTYLTRIMETHYLSILANE

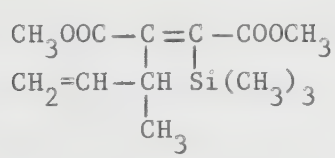
Un mélange de 6 g (0,0468 mole) de crotyltriméthylsilane et de 6,6 g (0,0468 mole) d'acétylènedicarboxylate de méthyle est chauffé pendant 4 heures à 180°. Le solvant est le cyclohexane (15 g).

Les fractions suivantes sont isolées par distillation :

1/ E_{758} = 80°	14,7 g
2/ E_{758} = 110-112°	4,7 g
3/ E_{27} = 95°	5 g
4/ $E_{0,5}$ = 105°	1,6 g
5/ Résidus	1 g

Les fractions 1, 2 et 3 sont constituées respectivement par le cyclohexane et les réactifs de départ (RMN et CPV).

La fraction 4 est l'adduit silicié :



Son spectre IR présente une bande large centrée à 1730 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$), puis deux bandes à 1640 et 1605 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$).

Le spectre RMN (fig. 5) indique la présence du groupe $Si(CH_3)_3$ (2 singulets à 0,05 ppm), alors que deux singulets situés à 3,54 et 3,67 ppm correspondent aux protons méthyliques des fonctions esters. On note surtout un doublet situé à 1,08 ppm (3 H), caractéristique d'un groupe méthyle en position allylique $-CH(CH_3)-$, qui démontre la transposition.

Enfin, un multiplet dans la région des protons éthyléniques (5,5 à 6,2 ppm) correspond à 3 protons (groupe $-CH=CH_2$).

Analyse pour $C_{14}H_{22}O_4Si$:	C	H
calculé :	57,77	8,15
trouvé :	57,47	7,93

IV - TRAVAIL EXPERIMENTAL RELATIF A LA DEUXIEME PARTIE

ADDITION DE DERIVES CROTYLIQUES DE L'ETAIN AUX ALDEHYDES ; ETUDE STEREOCHIMIQUE

Chapitre I : ADDITION DE DERIVES CROTYLIQUES DE L'ETAIN AUX ALDEHYDES

Toutes les réactions décrites ont été effectuées dans des ballons en pyrex, munis d'un refrigérant et protégés de l'humidité par une colonne à chlorure de calcium.

Les composés organométalliques sont manipulés sous atmosphère d'argon.

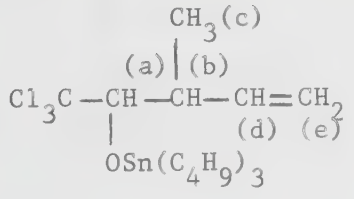
I - MISE EN EVIDENCE D'UNE TRANSPOSITION ALLYLIQUE

A- REACTION DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AVEC LE CHLORAL

1) Résultats expérimentaux

Le chloral, distillé auparavant sur P_2O_5 (4,25 g ; 0,029 mole), est ajouté goutte à goutte au crotyltributylétain (10 g ; 0,029 mole). Après 100 heures de réaction à température ambiante, on isole par distillation un adduit (7 g) avec un rendement de 50 % ($E_{0,2}$=140-145°).

Détermination de structure :



- IR : $\nu_{=C-H}$ = 3065 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1630 cm^{-1} ; ν_{Sn-O-C} = 1130 cm^{-1}

- RMN (fig. 6) : Dans la région des protons éthyléniques, un multiplet (7 raies) dû au proton vinylique Hd (5,7 à 6,4 ppm), et un massif de 4,7 à 5,2 ppm, qui correspond aux deux protons He.

Nous remarquons également 2 doublets, l'un peu intense situé à 4 ppm, l'autre très intense à 3,9 ppm (rapport d'intensité : 10/90) dûs au proton Ha couplé avec Hb ; le produit d'addition existe sous deux formes diastéréoisomères (thréo et érythro) responsables de la présence des deux doublets*.

Le massif situé entre 2,6 et 3,2 ppm est attribué au proton Hb. Enfin, l'intégration du massif dû aux protons Hf et Hc (0,7 à 1,9 ppm), indique 30 protons.

Analyse pour $C_{18}H_{35}Cl_3OSn$	C	H
calculé :	43,85	7,10
trouvé :	43,52	7,09

Une manipulation parallèle, effectuée pendant 15 heures à 120° conduit à 10,5 g d'adduit (Rdt : 70 %).

Remarque : Au cours de cette dernière manipulation, on décèle dans le piège refroidi à (- 70°), des traces d'aldéhyde α-chloré $CH_2=CHCH(CH_3)CCl_2CHO$ (cf. 3ème partie).

2) Confirmation de structure

a/ transformation de l'adduit en alcool correspondant

On place dans un réacteur de 50 ml, 5,8 g (0,0118 mole) d'adduit auxquels on ajoute 0,61 g (0,0059 mole) d'acide malonique dissous dans 20 ml d'éther anhydre. Le mélange est chauffé au reflux de l'éther pendant 70 heures Après élimination de l'éther, on ajoute 30 ml de pentane ; le diester stannique précipite et on distille le filtrat.

---

* L'identification précise de ces diastéréoisomères est décrite dans le prochain chapitre. On peut d'ores et déjà préciser que le doublet situé à 4 ppm correspond à l'isomère érythro, et le doublet à 3,9 ppm à l'isomère thréo.

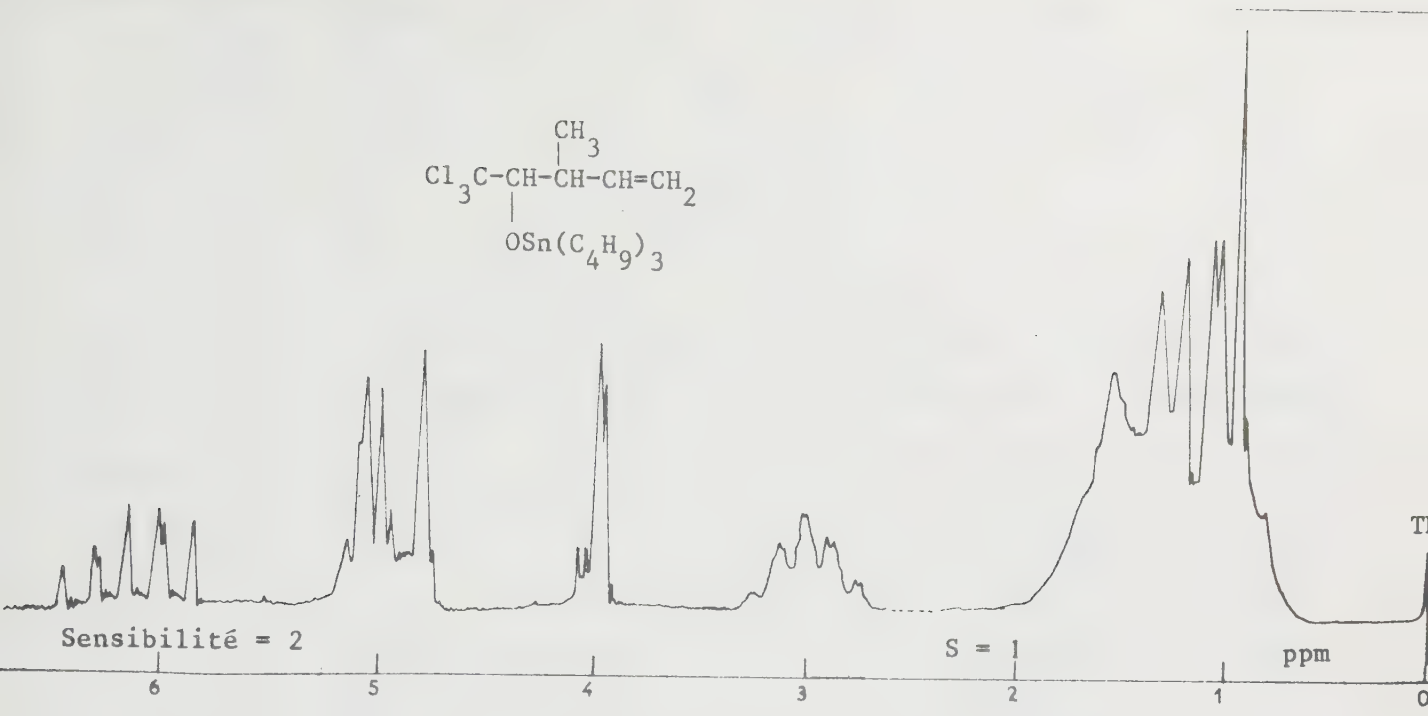


Figure 6

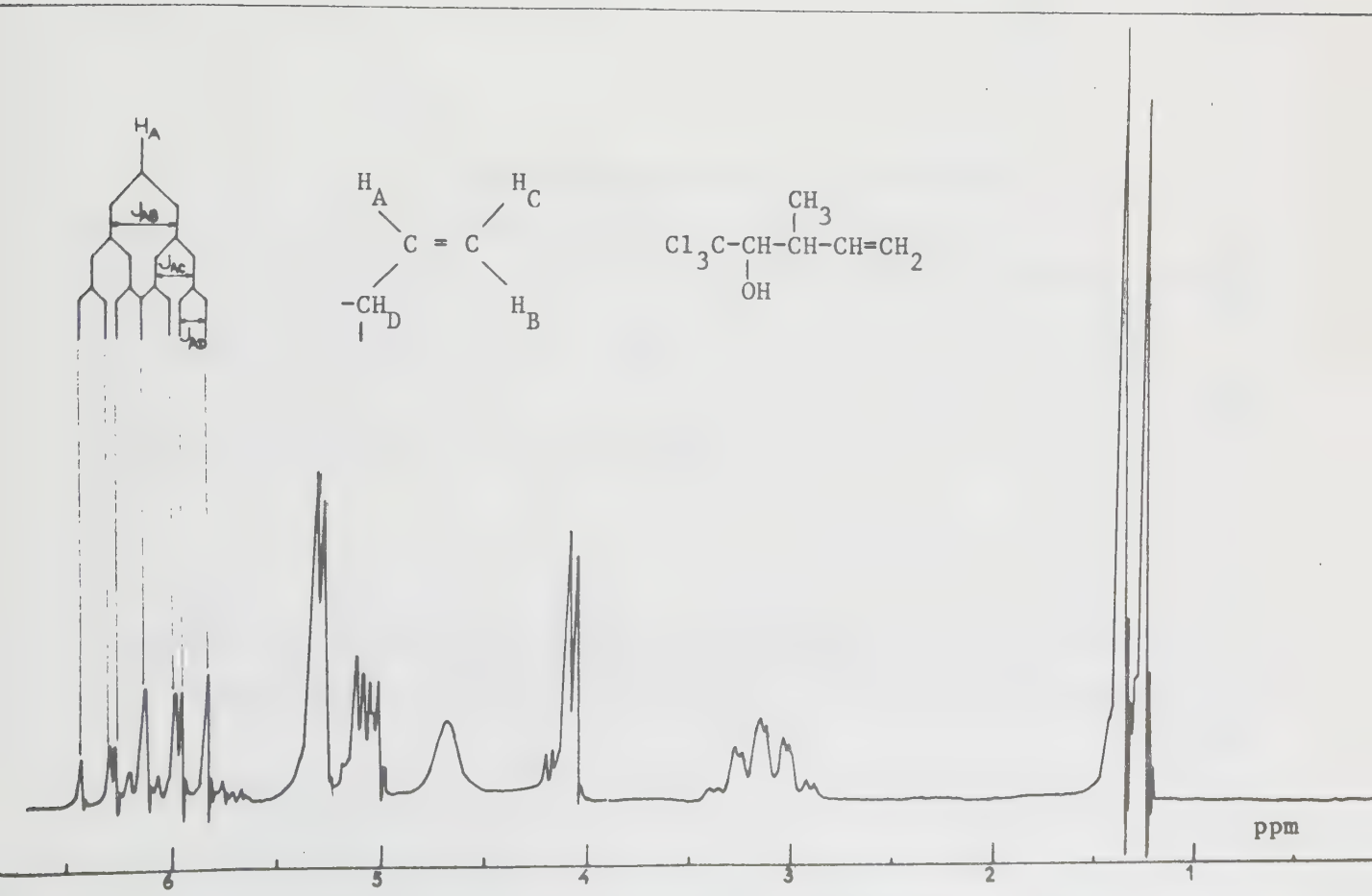
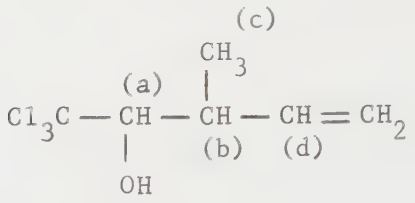


Figure 7

On isole 1,8 g d'alcool trichloré (Rdt : 75 %) : $E_{0,15}=45°$



- IR : ν_{OH}= 3460 cm^{-1} (bande large) ; $\nu_{C=C}$= 1635 cm^{-1}

- RMN (fig. 7)*: les protons Hc du groupe méthyle, couplés avec le proton Hb, donnent un signal sous forme de doublet à 1,25 ppm.
Un doublet situé à 4,05 ppm correspond au proton Ha couplé avec Hb (Ja,b=2,7 Hz) alors que le proton vinylique Hd donne un multiplet comprenant 7 raies, ce qui est en accord avec une structure allylique.

Analyse pour $C_6H_9Cl_3O$:	C	H	O
calculé :	35,38	4,42	7,86
trouvé :	35,43	4,46	7,78

b/ échange avec le chlorotriméthylsilane

Un mélange de 5,9 g (0,012 mole) d'adduit et de 13 g (0,12 mole) de chlorotriméthylsilane est chauffé à 140° pendant 10 jours.

Nous isolons, par distillation, 2,3 g de dérivé alcoxysilicié (Rdt : 70 %) : E_4=85° (n_D^{21} = 1,4650).

La structure de ce dérivé silicié a été établie par IR et RMN :

---

* Ce spectre concerne l'isomère Thréo presque pur. Le doublet de faible intensité que l'on observe à 4,16 ppm est dû à des traces de l'isomère érythro.

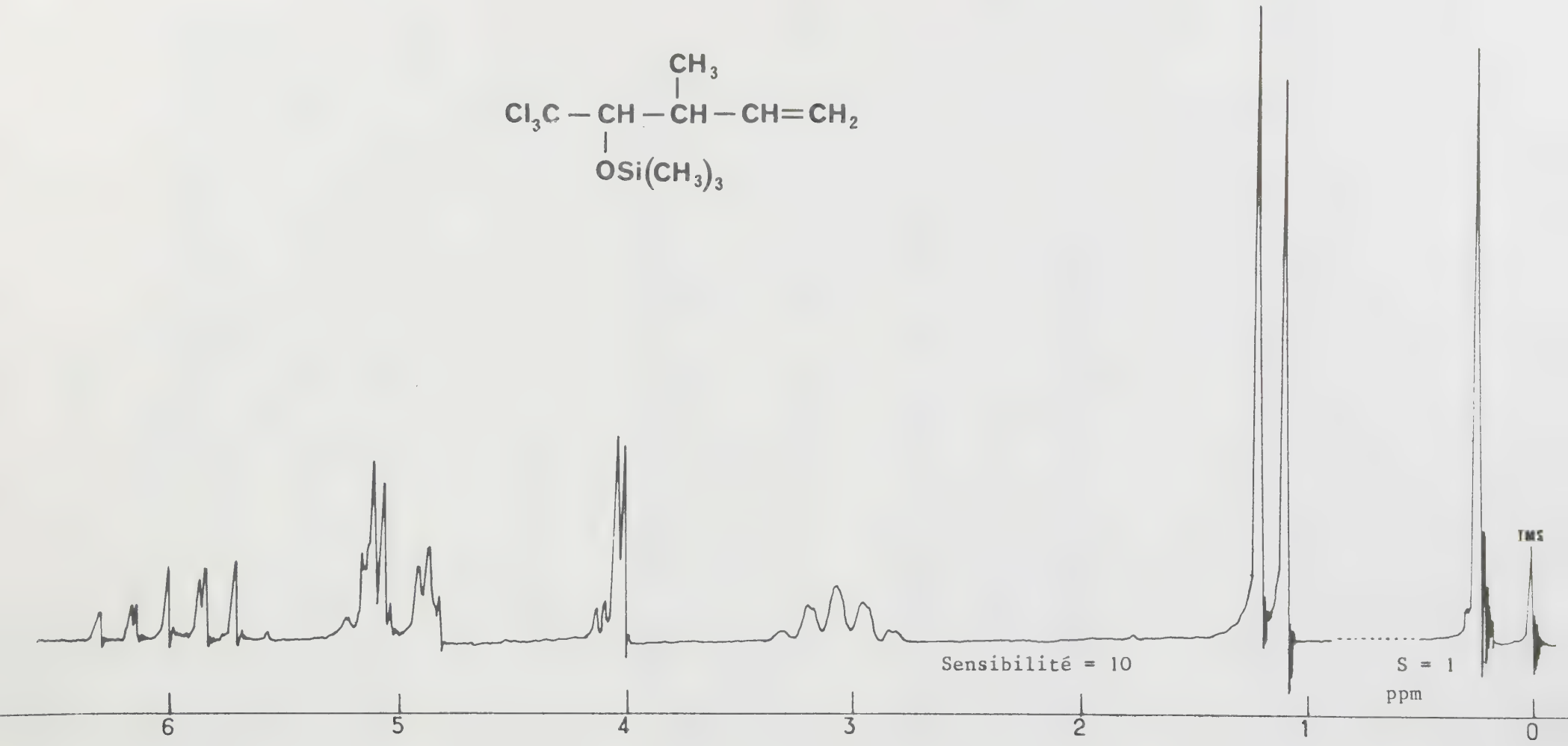
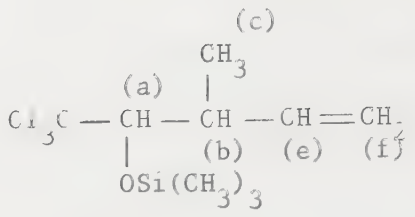

CH3
Cl3C — CH — CH — CH=CH2
OSi(CH3)3
TMS
Sensibilité = 10
S = 1
ppm
6
5
4
3
2
1
0

Figure 8



- IR : ν_{C-H} = 3080 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1635 cm^{-1} ; ν_{Si-O-C} = 1150 cm^{-1}

- RMN (figure 8) : le doublet situé à 4,03 ppm (1 H) est attribué au proton Ha (Ja,b= 2 Hz). Les protons Hc sont couplés avec le proton Hb, et donnent un doublet centré à 1,15 ppm (3 H) (Jc,b= 8 Hz).

Analyse pour $C_9H_{17}Cl_3OSi$:	C	H	Si	Cl
calculé :	39,20	6,17	10,16	38,65
trouvé :	39,75	6,26	9,81	38,57

B- REACTIONS DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AVEC D'AUTRES ALDEHYDES

Les caractéristiques physicochimiques des produits isolés sont décrites dans les tableaux I et II. Ces produits ont été obtenus à partir du crotyltributylétain essentiellement trans et correspondent par conséquent à l'un des diastéréoisomères (en l'occurence thréo).

1) Bromal

Le bromal (8,9 g ; 0,0317 mole), fraîchement distillé, est ajouté goutte à goutte au crotyltributylétain (10,9 g ; 0,0317 mole), puis le milieu est maintenu pendant 100 heures à température ambiante. L'alcoxyétain formé (caractérisé par RMN) est très sensible à la chaleur et n'est pas isolé par distillation. Le milieu réactionnel est traité par 1,6 g d'acide malonique dissous dans 20 ml d'éther. Après un reflux de l'éther maintenu pendant 10 heures, on isole l'alcool tribromé ($E_{0,5}$=90°).

2) Dichloroacétaldéhyde

Le dichloroacétaldéhyde est distillé avant usage sur P_2O_5. 2,6 g (0,0203 mole) d'aldéhyde et 8 g (0,0203 mole) de crotyltributylétain sont mis à réagir pendant 100 heures à température ambiante.

La distillation permet d'isoler 2,7 g d'adduit (Rdt : 25 %) ($E_{0,3}$= 135-140°).

TABLEAU I

R = (c)(a)CH3|(b) R-CH-CH-CH=CH2 | OSn(C4H9)3	Eb mm/Hg	CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES	
		IR ν cm-1	RMN δ ppm
Br_3C-	*	*	Ha d 3,90 (1 H) Hb m 2,00 à 2,50 (1 H)
Cl_2HC-	$E_{0,3}$ = 135-140°	νC=C : 1640 νSn-O-C : 1120	Ha m 3,40 à 3,70 (1 H) Hb m 2,10 à 2,80 (1 H) Hc d 5,30 (1 H)
	$E_{0,1}$ = 135°	νC=C : 1635 νSn-O-C : 1050	Ha d 4,30 (1 H) Hb m 2,10 à 2,70 (1 H) Hc s 7,20 (5 H)
Cl	$E_{0,08}$ = 135°	νC=C : 1640 νSn-O-C : 1060	Ha d 4,35 (1 H) Hb m 2,00 à 2,60 (1 H) Hc s 7,20 (4 H)

* Cet alcoxyétain n'est pas isolé ; il se décompose sous l'effet de la chaleur.

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES ALCOXYETAINS

L'alcool correspondant est obtenu en traitant 2,4 g d'adduit (0,0052 mole) par 0,27 g (0,0026 mole) d'acide malonique en solution dans 10 ml d'éther. Le milieu réactionnel est chauffé à 70° pendant 15 heures. On isole 0,6 g d'alcool (Rdt : 75 %) : E_3= 58°.

3) Benzaldéhyde

Un mélange de 9,90 g de crotyltributylétain et de 3,04 g de benzaldéhyde est porté à 200° pendant 16 heures.

On isole 9,3 g d'adduit (Rdt : 73 %) : $E_{0,1}$= 140°.

L'alcool correspondant est obtenu en traitant l'adduit (8,7 g ; 0,0193 mole) par l'acide malonique (1 g ; 0,0096 mole) en solution dans 20 ml d'éther anhydre. Le milieu réactionnel est chauffé à 70° pendant 48 heures.

On isole 2,2 g d'alcool (Rdt : 70 %) : $E_{0,3}$= 78°.

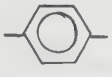
Analyse pour $C_{11}H_{14}O$:	C	H	O
calculé :	81,48	8,64	9,88
trouvé :	81,44	8,64	10,43

4) Parachlorobenzaldéhyde

20 g (0,058 mole) de crotyltributylétain et 8,5 g (0,058 mole) de parachlorobenzaldéhyde, mis à réagir pendant 10 heures à 200°, permettent d'isoler 19,7 g de produit identifié à l'adduit stannique (Rdt : 70 %) : $E_{0,08}$=135°.

Cet adduit (16,5 g ; 0,034 mole), traité par 1,8 g (0,017 mole) d'acide malonique dans 20 ml d'éther, conduit à 5 g d'alcool (Rdt : 75 %) : $E_{0,5}$= 90°.

TABLEAU II

(d)(a)(c) R-CH(OH)-CH(CH3)-CH=CH2 (b) R =	Eb. mm/Hg	CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES	
		IR ν cm^{-1}	RMN δ ppm
Br_3C-	$E_{0,5}$ = 90°	ν OH : 3500 ν C=C : 1640	Ha d 4,00 (1 H) Hb qi 3,15 (1 H) Hc d 1,30 (1 H)
Cl_2HC-	E_3 = 58°	ν OH : 3450 ν C=C : 1640	Ha d 3,60 (1 H) Hb m 2,43 à 2,93 (1 H) Hc d 1,11 (1 H) Hd d 5,50 (1 H)
	$E_{0,3}$ = 78°	ν OH : 3400 ν C=C : 1645	Ha d 4,20 (1 H) Hb sx 2,35 (1 H) Hc d 0,78 (1 H) Hd s 7,20 (1 H)
Cl- 	$E_{0,5}$ = 90°	ν OH : 3450 ν C=C : 1640	Ha d 4,20 (1 H) Hb sx 2,35 (1 H) Hc d 0,80 (1 H) Hd s 7,22 (1 H)

Ces alcools (sauf pour R = Br_3C-) sont obtenus avec des rendements de l'ordre de 75 % à partir des adduits stanniques.

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES ALCOOLS

Chapitre II : ETUDE STEREOCHIMIQUE DE LA REACTION D'ADDITION DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AUX ALDEHYDES

I - REACTION D'ADDITION DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AU CHLORAL ET AU DICHLORO-ACETALDEHYDE

A- ANALYSE DES ALCOOLS DIASTEREOISOMERES PAR CPV

- Synthèse de l'alcool méthylé de référence

Cet alcool est synthétisé par réaction du chlorure de crotylmagnésium avec l'acétaldéhyde, selon la méthode décrite par ROBERTS et YOUNG (29).

Mode Opératoire : Le chlorure de crotylmagnésium est préparé à partir de 0,25 mole de chlorure de crotyle et de 0,75 at.g. de magnésium, dans 300 ml d'éther anhydre. On ajoute goutte à goutte 5,3 g (0,12 mole) d'acétaldéhyde en solution dans 30 ml d'éther anhydre, le grignard étant muni d'un réfrigérant refroidi à (-40°).

Après 3 heures d'agitation, on hydrolyse à l'aide d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, puis distillée.

On isole par distillation 8 g d'un alcool (Rdt : 65 % E_{762}= 125°), dont la structure est déterminée par IR et RMN ; les données obtenues sont en accord avec celles citées par la littérature.

L'étude par CPV indique une proportion de 50 % de diastéréoisomère thréo et 50 % d'érythro (PPG - θ = 100° - FM 5750).

- Réduction de l'alcool trichloré

L'alcool trichloré de départ est dosé par CPV : les deux diastéréoisomères sont présents dans un rapport 96/4, l'isomère majoritaire étant le moins retenu (PPG - θ = 100° - FM 5750).

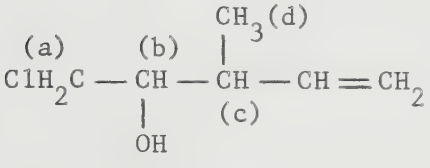
Mode Opératoire :

(a) Dans un ballon de 5 ml, on introduit 0,65 g (0,0032 mole) d'alcool trichloré, et on ajoute lentement sous atmosphère d'argon, 0,93 g (0,0032 mole) d'hydrure de tributylétain. La réaction est exothermique et on laisse le mélange pendant 15 heures à température ambiante. A ce moment, la bande $\nu_{Sn-H} = 1800\ cm^{-1}$ de l'hydrure a entièrement disparu du spectre infrarouge.

L'alcool obtenu est analysé par CPV (PPG - θ = 150° - FM 5750).

(b) Un deuxième équivalent d'hydrure de tributylétain est ajouté goutte à goutte (0,0032 mole). La réaction est complète après chauffage pendant 2 heures à 100° et l'alcool monochloré isolé par distillation : $E_{35} = 80°$.

La structure de cet alcool est vérifiée par RMN.



Ha, Hb	m	3,32 à 3,82 ppm (3 H)
Hc	m	2,12 à 2,70 ppm (1 H)
Hd	d(2)	1,06 et 1,09 ppm (3 H)

Les protons Ha et Hb donnent lieu à un signal caractéristique d'un système AB_2 comportant 9 raies (80).

Les deux doublets des protons Hd correspondent aux diastéréo-isomères thréo et érythro (leur intensité relative est évaluée approximativement à 90/10).

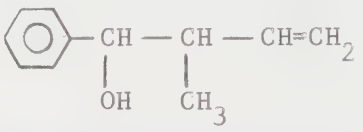
(c) On ajoute un troisième équivalent d'hydrure de tributylétain (0,00154 mole; léger excès) à l'alcool monochloré (0,0012 mole), ainsi qu'une quantité catalytique d'AIBN.

Le mélange réactionnel est irradié pendant 15 heures aux U.V. L'alcool méthylé obtenu est isolé par distillation.

II - REACTION D'ADDITION DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AU BENZALDEHYDE ET AU PARACHLOROBENZALDEHYDE

- Méthode d'identification des alcools diastéréoisomères en RMN

Nous avons procédé à l'hydrogénation catalytique de l'alcool :



Mode Opératoire : L'hydrogénation est effectuée à partir de 1 g (6,1 mmoles) d'alcool en solution dans 8 ml de méthanol, le catalyseur étant le platine d'Adams (12mg).

L'alcool saturé est isolé par distillation ($E_{0,8}$= 85°) avec un rendement de 80 %. Sa structure est confirmée par RMN et IR.

V - TRAVAIL EXPERIMENTAL RELATIF A LA TROISIEME PARTIE

REACTIONS DE SUBSTITUTION DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN AVEC DES ALDEHYDES ET ESTERS α-HALOGENES

Chapitre I : REACTIONS DE SUBSTITUTION DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN AVEC DES ALDEHYDES α-HALOGENES

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - REACTION DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AVEC LE CHLORAL

Le crotyltributylétain (13 g ; 0,0377 mole) est mis à réagir avec le chloral (5,5 g ; 0,0377 mole), dans un bain d'huile chauffé pendant 5 heures à 200°.

Nous isolons par distillation les fractions suivantes :

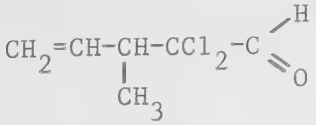
1/ $E_{35} = 70°$ 4 g
2/ $E_{0,2} = 95\text{-}105°$ 12 g
3/ Résidus 2,2 g

Etude de la fraction 1 :

Le spectre infrarouge renferme une bande intense centrée à 1745 cm^{-1}, caractéristique des vibrations $\nu_{C=O}$; nous observons également une absorption à 1635 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$), ainsi que deux bandes à 2830 et 2700 cm^{-1} (ν_{CHO}) (81).

En RMN (fig. 9), un singulet situé à 9,15 ppm (légèrement plus blindé que le signal aldéhydique du chloral situé à 9,22 ppm) confirme qu'il s'agit bien d'un aldéhyde α-disubstitué.

Un doublet situé à 1,25 ppm, un quintuplet vers 3 ppm, ainsi que des protons éthyléniques (3 H) entre 5 et 6,6 ppm, sont en accord avec la structure méthylallylique suivante :



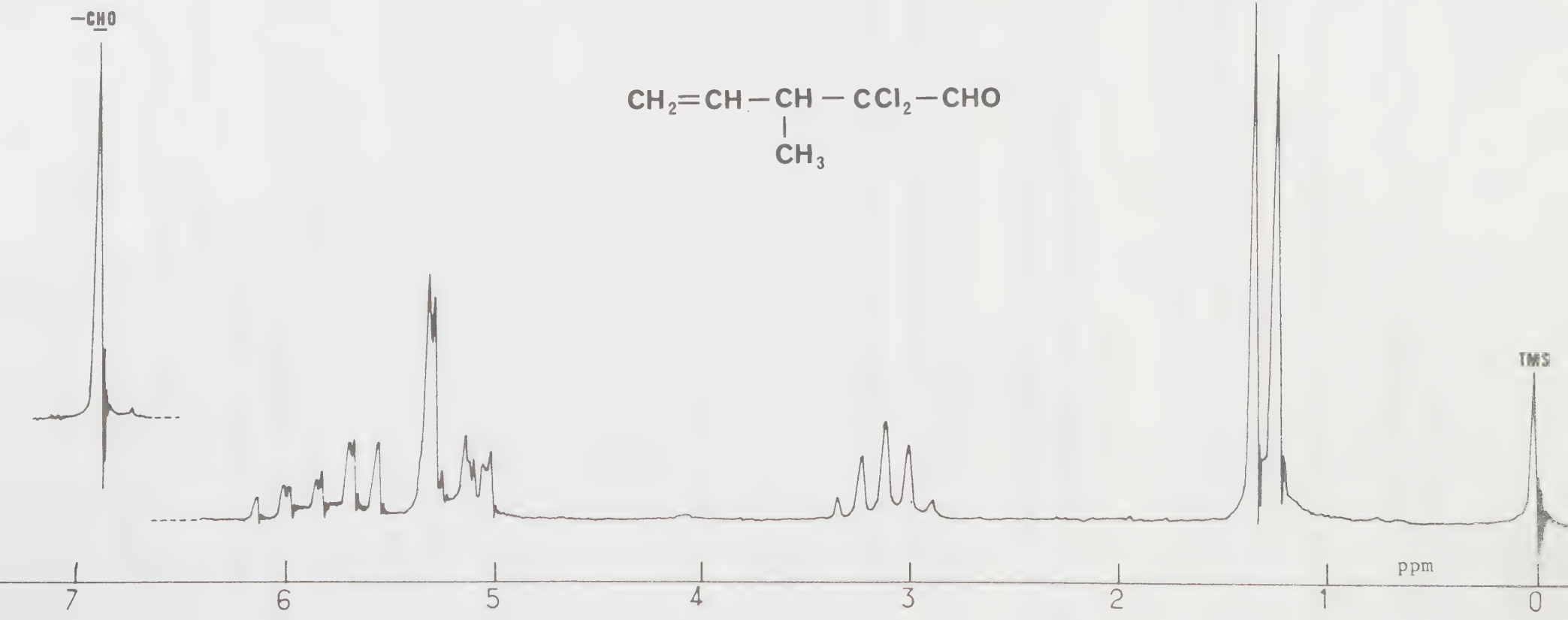


Figure 9

Cette structure est confirmée par une expérience de découplage de spin ; si l'on irradie le proton situé en α du groupe méthyle, les protons de ce groupe présentent un signal sous forme de singulet.

Analyse pour $C_6H_8Cl_2O$:	C	H	O	Cl
calculé :	43,11	4,79	9,58	42,50
trouvé :	43,01	4,60	9,80	43,50

La fraction 2 est identifiée au chlorure de tributylétain.

B - GENERALISATION

Le même mode opératoire a été suivi dans chaque cas : chauffage des réactifs en quantités équimoléculaires, puis distillation.

Les résultats des manipulations, ainsi que les caractéristiques physicochimiques des aldéhydes isolés sont décrits dans les tableaux III et IV (p. 135 et 137).

II - INTERPRETATION DES RESULTATS

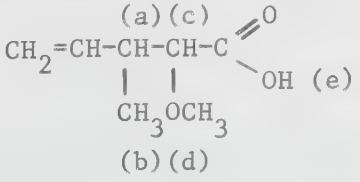
A - FORMATION D'ALDEHYDE A PARTIR DE L'ADDUIT

1) Formation, puis transposition d'un époxyde

Le processus expérimental conduisant à la synthèse de l'α-méthoxyacide est le suivant :

A 2 g (9,8 mmole) d'alcool trichloré, on ajoute goutte à goutte une solution méthanolique de potasse (3,3 g, soit 1,5 fois la quantité stoéchiométrique, dans 10 g de méthanol). La réaction est très exothermique. Le chlorure de potassium, formé au cours de la réaction, précipite. Le mélange est chauffé 1 heure au reflux du méthanol, puis filtré. Le filtrat est acidifié par l'acide sulfurique N/20. L'extraction est faite à l'éther.

On isole ainsi 1,1 g d'α-méthoxyacide (Rdt : 80 %) dont la structure est déterminée par IR et RMN :



- IR = ν_{OH} : 3400 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$: 1720 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1640 cm^{-1}

- RMN (fig. 12) : les protons Hb, couplés avec le proton Ha ont un signal sous forme de deux doublets situés à 1,05 et 1,1 ppm (couple de diastéréoisomères *) alors que le proton Ha, couplé avec les cinq protons qui l'entourent sort sous forme de sextuplet centré à 2,63 ppm. Le doublet à 3,6 ppm est dû au couplage de Hc avec Ha. Les protons Hd du méthoxyle donnent un singulet à 3,37 ppm. Un autre singulet à 9,57 ppm est dû au proton acide He. Si on traite le même alcool (3g soit 14,7 mmoles) par 2g de potasse (la quantité stoéchiométrique est de 3,3g), on isole l'α-méthoxyester (Rdt : 45%) dont le spectre RMN présente à 3,67 ppm, un singulet (3H) dû aux protons du groupement ester $COO\underline{CH_3}$.

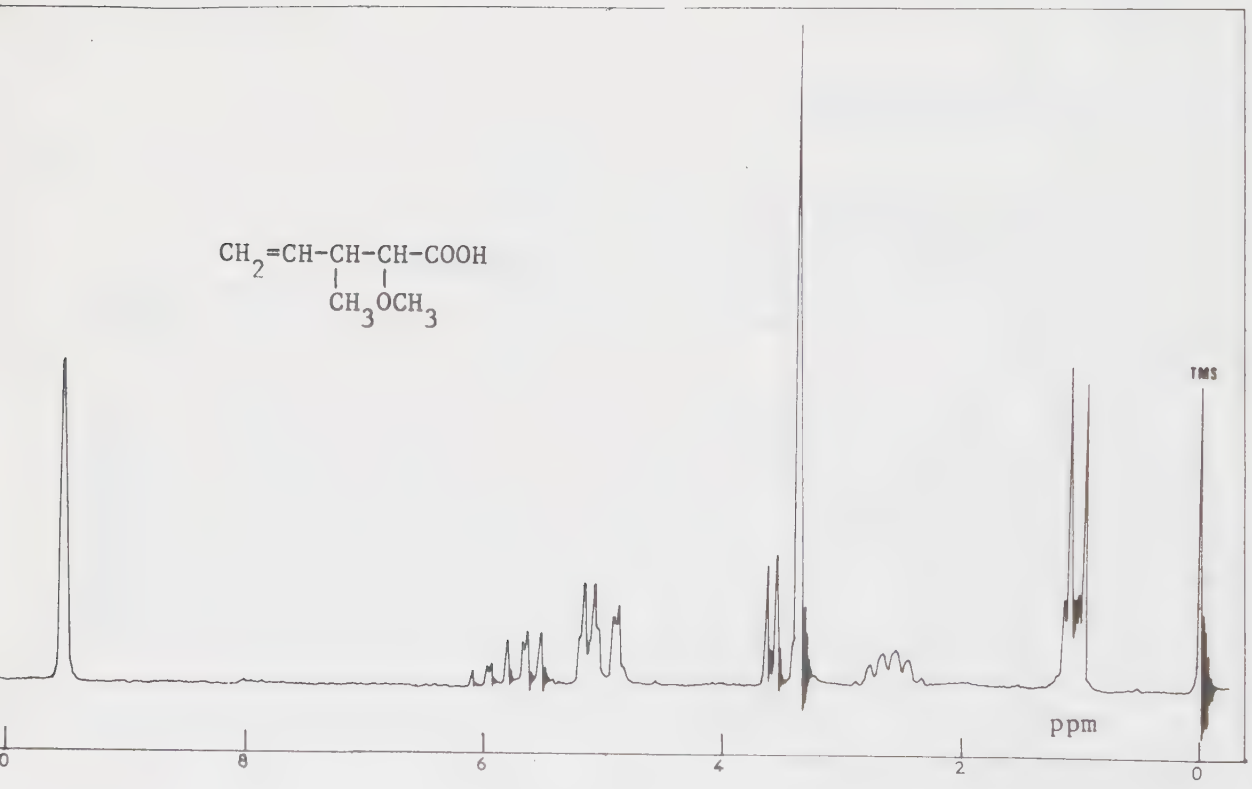


Figure 12

* Les deux diastéréoisomères sont présents dans des proportions sensiblement égales à celles des deux isomères de l'alcool trichloré de départ (90/10).

TABLEAU III

$R'_3SnCH_2CH=CHR$	X_3CCHO	Quantités molaires X 10^{-3} mole	Conditions	Fractions recueillies E. mm Hg	Identification des fractions (IR, RMN, Analyse)
R = H 24 g	X = Cl 10,8 g	72,5	200° - 15 h	1) E_{35} = 50° (1,4 g) 2) $E_{0,3}$ = 95° (24 g) 3) Résidus (9,1 g)	1) R_1CCl_2CHO 2) $(C_4H_9)_3SnCl$
R = CH_3 13 g	X = Cl 5,5 g	37,7	200° - 5 h	1) E_{35} = 70° (4 g) 2) $E_{0,2}$ = 95-105° (12 g) 3) Résidus (2,2 g)	1) R_2CCl_2CHO 2) $(C_4H_9)_3SnCl$
R = C_6H_5 8 g	X = Cl 2,9 g	19,6	200° - 5 h	1) $E_{0,3}$ = 88-105° (8,7 g) 2) $E_{0,3}$ = 145° (0,5 g) 3) Résidus (1,5 g)	1) R_3CCl_2CHO + $(C_4H_9)_3SnCl$ (43 %) (57 %)
R = H 12,6 g	X = Br 10,7 g	38,1	100° - 17 h	1) piège (-80°) sous 0,2 mm (1,5 g) 2) $E_{0,3}$ = 100-110° (11,2g) 3) Résidus (10,3g)	1) R_1CBr_2CHO + Br_3CCHO (80 %) (20 %) 2) $(C_4H_9)_3SnBr$ + $(C_4H_9)_3SnR_1$
R = CH_3 17,7 g	X = Br 14,4 g	51,3	150° - 2h30	1) E_4 = 70-80° (5,8 g) 2) $E_{0,3}$ = 110° (19 g) 3) Résidus (7 g)	1) R_2CBr_2CHO + Br_3CCHO (73 %) (27 %) 2) $(C_4H_9)_3SnBr$

* R_1 : $-CH_2-CH=CH_2$; R_2 : $-CH(CH_3)-CH=CH_2$; R_3 : $-CH(C_6H_5)-CH=CH_2$

REACTIONS DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AVEC LES ALDEHYDES α-TRIHALOGENES

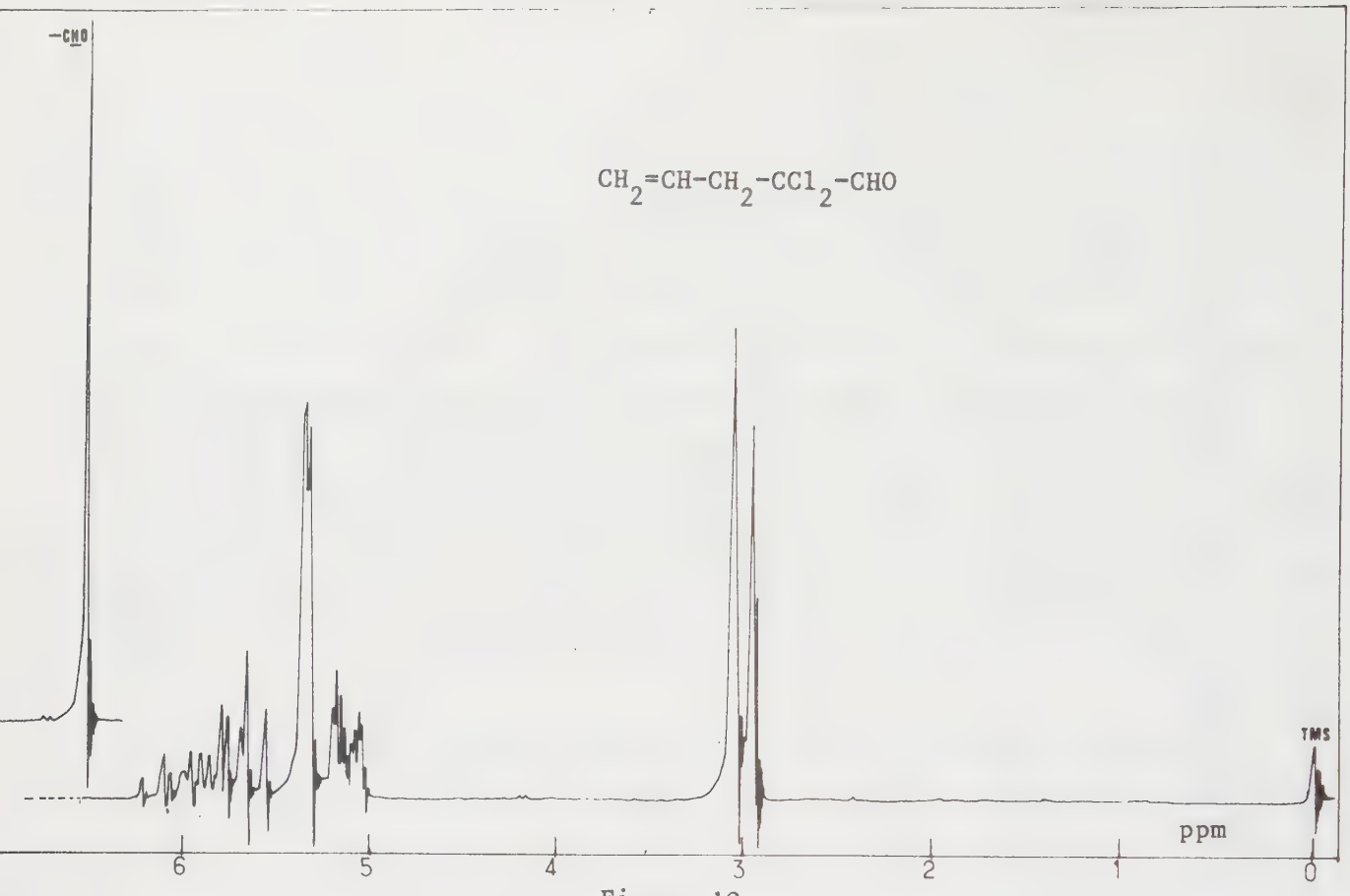


Figure 10

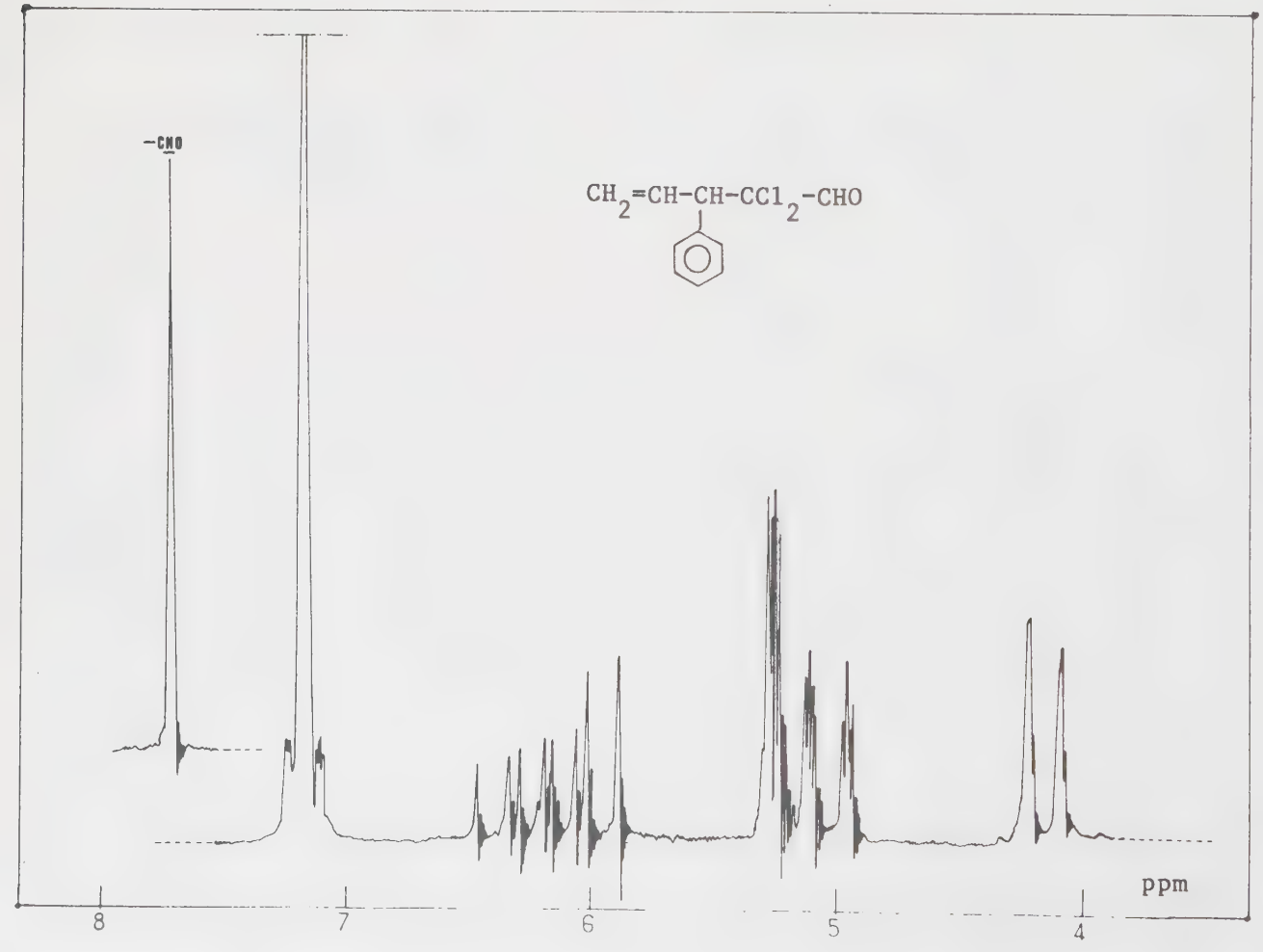


Figure 11

TABLEAU IV

ALDEHYDES SYNTHETISES	Eb. mm/Hg	CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES	
		IR ν cm^{-1}	RMN δ ppm
(d) (c)(b) (a) $CH_2=CH-CH_2-CCl_2-CHO$	E_{35}= 50°	νCHO : 2830,2710 νC=O : 1730 νC=C : 1635	Ha s 9,32 (1 H) Hb d 3,07 (2 H) Hc m 5,63 à 6,30 (1 H) Hd m 5,10 à 5,60 (2 H)
(e)(d) (b) (a) $CH_2=CH-CH(CH_3)-CCl_2-CHO$ (c)	E_{35}= 70°	νCHO : 2830, 2700 νC=O : 1745 νC=C : 1635	Ha s 9,15 (1 H) Hb qi 3,10 (1 H) Hc d 1,25 (3 H) Hd m (8 raies) 5,50 à 6,60 (1 H) He m 4,95 à 5,40 (2 H)
(e) (d)(b) (a) $CH_2=CH-CH(CH_3)-CCl_2-CHO$ (c)	$E_{0,3}$= 88°	νCHO : 2845, 2710 νC=O : 1750 νC=C : 1635	Ha s 9,12 (1 H) Hb d 4,20 (1 H) Hc s 7,10 (5 H) Hd m (8 raies) 5,80 à 6,50 (1 H) He m 4,90 à 5,50 (2 H)
(d) (c)(b) (a) $CH_2-CH-CH_2-CBr_2-CHO$	*	νCHO : 2840, 2720 νC=O : 1750 νC=C : 1645	Ha s 9,15 (1 H) Hb d 3,19 (2 H) Hc m 5,50 à 6,30 (1 H) Hd m 5,00 à 5,50 (2 H)
(e) (d)(b) (a) $CH_2=CH-CH(CH_3)-CBr_2-CHO$ (c)	E_4= 70°	$\nu\nu$CHO : 2840,2710 νC=O : 1745 νC=C : 1635	Ha s 9,15 (1 H) Hb qi 3,08 (1 H) Hc d 1,31 (3 H) Hd m (8 raies) 5,55 à 6,30 (1 H) He m 5,00 à 5,46 (2 H)

* Cet aldéhyde se dégrade à la chaleur. Nous l'avons distillé sous un vide de 0,2 mm et piégé à (-80°).

2) Formation et insertion de dichlorocarbène

Le trichlorométhyltributylétain est préparé selon la méthode décrite par DAVIES et SYMES (40).

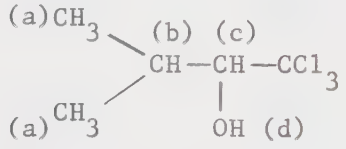
- Réaction du trichlorométhyltributylétain avec les aldéhydes

a/ réaction avec l'isobutyraldéhyde

L'isobutyraldéhyde (1,2 g ; 0,0165 mole) est ajouté goutte à goutte au trichlorométhyltributylétain (8 g ; 0,0165 mole) Un léger échauffement se produit.

Après chauffage pendant 2 heures à 100°, nous observons en RMN un doublet à 4,13 ppm (J = 2,5 Hz), attribué à l'alcoxyétain résultant d'une réaction d'addition. Cet alcoxyétain se décompose au-dessus de 150°.

L'alcool correspondant est obtenu en traitant le milieu réactionnel par l'acide malonique (0,008 mole) dans 20 ml d'éther. Après un reflux de l'éther pendant 70 heures, nous isolons par distillation une fraction (E_2= 60°) identifiée à l'alcool par IR et RMN



- IR : ν_{OH} = 3480 cm^{-1}

- RMN : les deux groupes méthyles sont inéquivalents et couplés avec le proton Hb : on observe deux doublets situés à 1,08 et 1,14 ppm. Hb se présente sous la forme d'un multiplet entre 2,05 et 2,8 ppm.

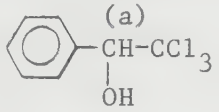
Un doublet situé à 3,92 ppm correspond au signal du proton Hc couplé avec Hb ($J_{b,c}$ = 2,5 Hz). Enfin, on note un singulet assez large dû au proton Hd.

b/ réaction avec le benzaldéhyde

Le mode opératoire est le même que pour la réaction précédente (0,0165 mole de réactifs). Après 100 heures à température ambiante, on observe en RMN, un singulet situé à 5,1 ppm attribué au proton de l'alcoxyétain. Cet alcoxyétain se décompose au-dessus de 100°.

Le milieu réactionnel est alors traité par l'acide malonique (0,6 g ; 6 mmoles) en solution dans 20 ml d'éther, au reflux pendant 50 heures.

La distillation, après départ de l'éther, permet d'isoler une fraction ($E_{0,4}$ = 100°) qui contient l'alcool trichloré ainsi que du chlorure de tributylétain résultant vraisemblablement d'une décomposition partielle de l'alcoxyétain.



Le spectre RMN de ce composé présente un singulet à 5 ppm (proton Ha) et un massif entre 7,15 et 7,70 ppm (5 H) dû aux protons aromatiques.

Chapitre II : REACTIONS DE SUBSTITUTION DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN AVEC DES ESTERS α-HALOGENES

I - REACTIONS DE L'ALLYLTRIBUTYLETAIN AVEC LES ESTERS α-CHLORES

Les caractéristiques physicochimiques des produits obtenus sont rapportées dans le tableau V, page 143.

1) Réaction avec le trichloroacétate d'éthyle

Un mélange de 10 g (0,0302 mole) d'allyltributylétain et de 5,8 g (0,0302 mole) de trichloroacétate d'éthyle est chauffé dans un bain d'huile, pendant 4 heures, à 200°.

La distillation permet d'isoler les fractions suivantes :

1/ E_{30} = 80-90°	2 g
2/ E_{30} = 95°	2,3 g
3/ $E_{0,2}$ = 105°	10 g
4/ Résidus	1,3 g

La fraction 2 est identifiée à l'ester α-dichloré :

$$CH_2=CH-CH_2CCl_2COOC_2H_5$$

On observe, en IR, deux bandes de vibrations $\nu_{C=O}$ à 1750 et 1765 cm^{-1}. Ces bandes ont été attribuées, pour des esters de ce type à la présence de deux conformations privilégiées (82). On note également une bande peu intense à 3090 cm^{-1} ($\nu_{=C-H}$) et une bande à 1645 cm^{-1} ($\nu C=C$).

En RMN (fig. 13), on note un doublet dû aux protons allyliques $\underline{CH_2}$ à 3,16 ppm et deux multiplets dans la région des protons éthyléniques (de 5 à 6,2 ppm) correspondant au groupement vinyle. De plus, un quadruplet centré à 4,29 ppm (J= 6 Hz) et un triplet centré à 1,3 ppm (J= 6 Hz) démontrent le présence de la séquence $-CH_2-CH_3$.

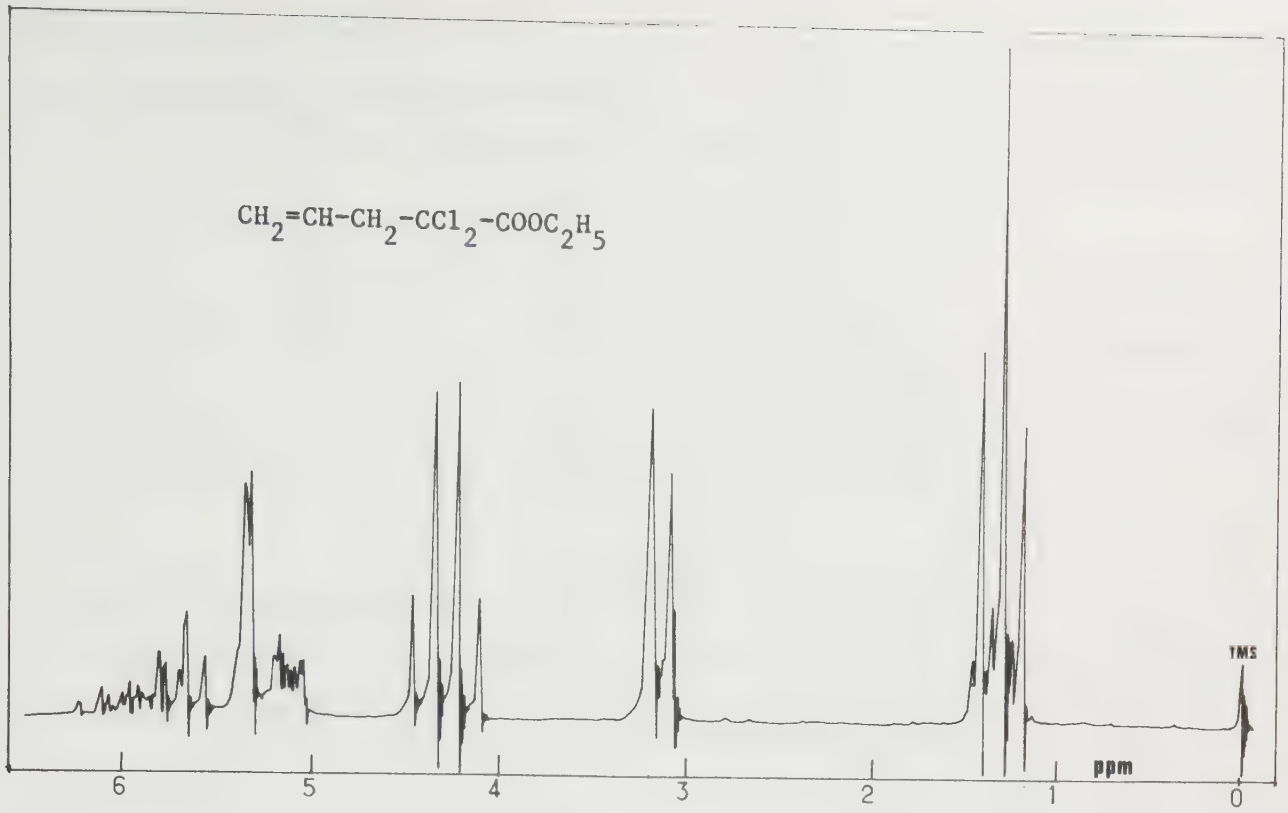


Figure 13

Analyse pour $C_7H_{10}Cl_2O_2$:	C	H	O	Cl
calculé :	42,64	5,08	16,24	36,04
trouvé :	42,37	5,09	15,98	36,24

La fraction 1 contient un mélange de cet ester et de l'ester de départ (environ 40% d'ester α-dichloré).

2) Réactions avec le dichloroacétate d'éthyle et le monochloroacétate d'éthyle

a/ dichloroacétate d'éthyle

Un mélange constitué de 20g (0,06 mole) d'allyltributylétain et de 9,5g (0,06 mole) de dichloroacétate d'éthyle est chauffé pendant 4 heures dans un bain d'huile porté à 200°.

On isole, par distillation, les fractions suivantes :

1/ E_{25} = 70-80° 5,4g
2/ E_{25} = 80-85° 0,8g
3/ $E_{0,4}$ = 110° 19 g
4/ Résidus 4,1g

Les fractions 1 et 2 contiennent un mélange d'ester de départ et d'un produit dont la structure est attribuée à l'ester éthylénique α-chloré. Les proportions de ces deux composés sont déterminées par RMN :

	$Cl_2HC-COOC_2H_5$	$CH_2=CH-CH_2-CHCl-COOC_2H_5$
fraction 1	45 %	55 %
fraction 2	30 %	70 %

soit un rendement global en ester α-chloré de 36 %

La fraction 3 est constituée par le chlorure de tributylétain.

b/ monochloroacétate d'éthyle

Un mélange de 20 g (0,060 mole) d'allyltributylétain et de 7,4 g (0,060 mole) de monochloroacétate d'éthyle est mis à réagir (200°, 6 h).

Les fractions suivantes sont isolées par distillation :

1/ E_{260} = 105-110°	4,8 g
2/ E_{40} = 70-80°	2,1 g
3/ $E_{0,5}$ = 105-110°	19,5 g
4/ Résidus	0,8 g

Les fractions 1 et 2 contiennent l'ester de départ et l'ester éthylénique résultant de la substitution. Les proportions de ces 2 composés sont déterminées par RMN.

	$CH_2Cl-COOC_2H_5$	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$
fraction 1	75 %	25 %
fraction 2	60 %	40 %

Le rendement global en ester éthylénique est de 30 %.

La fraction 3 est constituée par un mélange d'allyltributylétain et de chlorure de tributylétain.

TABLEAU V

ESTERS SYNTHETISES	Eb. mm/Hg	CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES	
		IR ν cm^{-1}	RMN δ ppm
(c) (b)(a) $CH_2=CH-CH_2-CCl_2-COOCH_2CH_3$	E_{30}= 95°	ν=C-H : 3090 νC=O : 1755, 1770 νC=C : 1650	Ha t 1,36 (3 H) Hb q 4,31 (2 H) Hc d 3,15 (2 H)
(c) (d) (b)(a) $CH_2=CH-CH_2-CHCl-COOCH_2CH_3$	E_{25}= 90°	ν=C-H : 3095 νC=O : 1745, 1755 νC=C : 1650	Ha t 1,30 (3 H) Hb q 4,20 (2 H) Hc t 2,70 (2 H) Hd t 4,22 (1 H)
(c) (d) (b)(a) $CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOCH_2CH_3$	E_{40}= 80°	ν=C-H : 3090 νC=O : 1760 νC=C : 1640	Ha t 1,22 (3 H) Hb q 4,10 (2 H) Hc, Hd d 2,33 (4 H)

II - REACTIONS DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AVEC LES ESTERS α-CHLORES

Les caractéristiques physicochimiques des différents produits obtenus sont rapportées dans le tableau VI.

A - REACTION AVEC LE TRICHLOROACETATE D'ETHYLE

Dans un bain d'huile à 200°, on chauffe pendant 4 heures, un mélange constitué de 10g (0,029 mole) de crotyltributylétain et de 5,55g (0,029 mole) de trichloroacétate d'éthyle.

On isole après distillation 4 fractions :

1/ E_{30} = 80°	3 g
2/ $E_{0,2}$ = 55-60°	2,3 g
3/ $E_{0,2}$ = 110°	9 g
4/ Résidus	1,1 g

La fraction 2 est identifiée par RMN (fig. 14), IR, ainsi que par l'analyse, à l'ester éthylénique α-dichloré :

$$\overset{}{CH_2{=}CH{-}\underset{\substack{|\\ CH_3\ (d)}}{\overset{(c)}{CH}}} - CCl_2{-}COO\overset{(b)}{CH_2}{-}\overset{(a)}{CH_3}$$

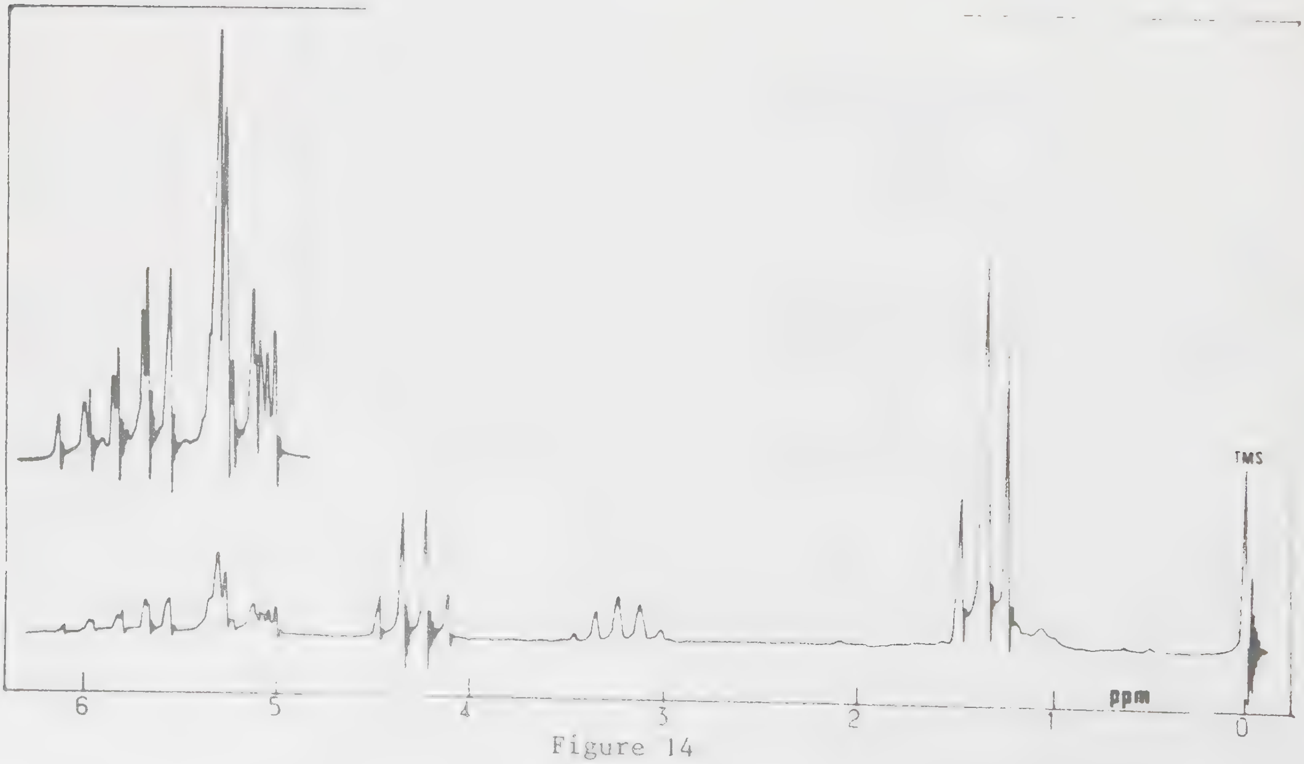


Figure 14

TABLEAU VI

ESTERS SYNTHETISES	Eb. mm/Hg	CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES	
		IR νcm^{-1}	RMN δppm
$CH_2=\overset{(c)}{CH}-\underset{\underset{CH_3\ (d)}{|}}{\overset{}{CH}}-\overset{(b)}{CCl_2}-\overset{(a)}{COOCH_2CH_3}$	$E_{0,2}$ = 57°	ν =C-H : 3095 ν C=O : 1755, 1770 ν C=C : 1645 ν C-O-C : 1240	Ha t 1,39 (3 H) Hb t 4,30 (2 H) Hc qi 3,25 (1 H) Hd d 1,30 (3 H)
$CH_2=\overset{(c)}{CH}-\underset{\underset{CH_3\ (d)}{|}}{\overset{(e)}{CH}}-\overset{(b)}{CHCl}-\overset{(a)}{COOCH_2CH_3}$	E_7 = 75°	ν =C-H : 3085 ν C=O : 1755, 1735 ν C=C : 1640	Ha t 1,30 (3 H) Hb q 4,20 (2 H) Hc Sx 2,85 (1 H) Hd d(2) 1,15 / 1,17 } (3 H) He d(2) 4,07 / 4,15 } (1 H)

Analyse pour $C_8H_{12}Cl_2O_2$:	C	H	O	Cl
calculé :	45,50	5,68	15,16	33,65
trouvé :	45,57	5,72	15,06	33,46

La fraction 1 est composée de cet ester et de l'ester de départ.

Le rendement global en ester α-dichloré est de 50 %.

La fraction 3 est constituée par le chlorure de tributylétain.

B - REACTIONS AVEC LE DICHLOROACETATE D'ETHYLE ET LE MONOCHLOROACETATE D'ETHYLE

1) Dichloroacétate d'éthyle

Un mélange de 15 g (0,0433 mole) de crotyltributylétain et de 6,8 g (0,0433 mole) de dichloroacétate d'éthyle est chauffé dans un bain d'huile à 200°, pendant 6 heures.

1/ E_{85} = 95° 4,5 g
2/ E_7 = 75° 1,6 g
3/ $E_{0,2}$ = 105-110° 13,7 g
4/ Résidus 1,8 g

La composition des fractions 1 et 2 est déterminée par RMN et CPV :

	$Cl_2HC-COOC_2H_5$	$CH_2=CH-CH(CH_3)-CHCl-COOC_2H_5$
fraction 1	85 %	15 %
fraction 2	40 %	60 %

Le rendement global de la réaction est de 22 %.

La fraction 3 contient du chlorure de tributylétain ainsi que du crotyltributylétain.

2) Monochloroacétate d'éthyle

Aucune réaction n'a pu être mise en évidence. Après 15 heures de chauffage à 200°, on récupère les réactifs de départ.

C - REACTION DU CROTYLTRIBUTYLETAIN AVEC LE TRIFLUOROACETATE D'ETHYLE

Nous n'observons aucune réaction après 30 heures de chauffage à 200°.

B I B L I O G R A P H I E

1- K. KAWAKAMI et H.G. KUIVILA.- J.Org.Chem., 1969, 34, 1502

2- W.P. NEUMANN.- Angew.Chem.Intern. Ed., 1969, 4, 288

3- W.P. NEUMANN.- The Organic Chemistry of Tin, J. Wiley , New York, 1970

4- R.C. POLLER.- The Chemistry of Organotin Compounds, Logos Press, Londres, 1970

5- A.K. SAWYER.- Organotin Compounds, Vol. 1, M. Dekker, New York, 1971

6- M. GIELEN et J. NASIELSKI.- Bull.Soc. Chim. Belges, 1962, 71, 32

7- M. GIELEN et J. NASIELSKI.- Ind.Chim. Belge, 1964, 29, 767

8- H.G. KUIVILA et J.A. VERDONE.- Tetrahedron Letters, 1964, 119

9- H.J. ALBERT, W.P. NEUMANN et H.P. RITTER.- Ann.Chem., 1970, 737, 152

10- K. KÖNIG et W.P. NEUMANN.- Tetrahedron Letters, 1967, 495

11- C.W. FONG et W. KITCHING.- J.Organometal.Chem., 1970, 22, 95 et 107

12- M. PEREYRE, G. COLIN et J. VALADE.- Bull.Soc.Chim., 1968, 3358

13- J-P. QUINTARD.- Thèse 3ème cycle, Bordeaux 1970

14- D. SEYFERTH et L.G. VAUGHAN, J.amer.Chem.Soc., 1964, 86, 883

15- D. SEYFERTH, R. SUZUKI et L.G. VAUGHAN.- J.amer.Chem.Soc., 1966, 88, 286

16- a/ C. SERVENS et M. PEREYRE.- J.Organometal.Chem., 1971, 26, C4

b/ C. SERVENS et M. PEREYRE.- Bull.Soc.Chim., 1971, bimensuel n° 14b, 10

17- E. WINTERFELD, W. KROHN et H. PREUSS.- Ber., 1966, 99, 2572

18- I.F. LUTSENKO et S.V. PONOMAREV.- Zh.Obsch.Khim., 1961, 31, 2025

19- A.J. LEUSINK, J.W. MARSMAN et H.A. BUDDING.- Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 1965, 84 (5), 689

20- J.S. MILLER.- J.amer.Chem.Soc., 1956, 78, 6091

21- E. WINTERFELD et H. PREUSS.- Ber., 1966, 99, 450

22- R.C. FAHEY et DO JAE LEE.- J.amer.Chem.Soc., 1967, 89, 2780

23- R.C. FAHEY et DO JAE LEE.- J.amer.Chem.Soc., 1968, 90, 2124

24- D. NATH DHAR.- Chemical Reviews, 1967, 67, 611

25- a/ J-C. POMMIER, M. PEREYRE et J. VALADE.- C.R.Acad.Sci., 1965, 260, 6397

b/ M. PEREYRE, B. BELLEGARDE et J. VALADE.- C.R.Acad.Sci., 1967, 265, 939

26- B. BELLEGARDE.- Thèse Sciences, Bordeaux 1969

27- G. GUILLERM et M. LE QUAN.- Communication orale Assemblée annuelle de la Société Chimique de France, Lyon 1971

28- Y. GAULT et H. FELKIN.- Bull.Soc.Chim., 1965, 32, 742

29- J.D. ROBERTS et W.G. YOUNG.- J.amer.Chem.Soc., 1945, 67, 148

30- H.G. KUIVILA, L.W. MENAPLACE et C.R. WARNER.- J.amer.Chem.Soc., 1962, 84, 3584

31- H.G. KUIVILA.- Adv.Organometal.Chem, 1964, 1, 47

32- D.J. CARLSSON et K.U. INGOLD.- J.amer.Chem.Soc., 1968, 90, 1055

33- J.P. GUETTE et A. HOREAU.- Bull.Soc.Chim., 1967, 1747.

34- J-C. POMMIER et B. DELMOND.- J.Organometal.Chem., sous presse

35- A. KIRMANN, P. DUHAMEL et R. NOURI BIMORGHI.- Bull.Soc.Chim., 1964, 3264

36- A. KIRMANN et R. NOURI BIMORGHI.- Bull.Soc.Chim., 1968, 3213

37- C. WEIZMANN, M. SULZBACHER et E. BERGMANN.- J.amer.Chem.Soc., 1948, 70, 1153

38- E.D. BERGMANN, D. GINSBURG, D. LAVIE.- J.amer.Chem.Soc., 1950, 72,5012

39- W. REEVE.- Synthesis, 1971, 3, 131

40- A.G. DAVIES et W.R. SYMES.- J.Organometal.Chem., 1966, 5, 394

41- D. SEYFERTH, F.M. AMBRECHT Jr, B. PROKAI et R.J. ROSS.- J.Organometal.Chem., 1966, 6, 573

42- W.E. DOERING et A.K. HOFFMANN.- J.amer.Chem.Soc., 1954, 76, 6162

43- W.E. DOERING et W.A. HENDERSON Jr.- J.amer.Chem.Soc., 1958, 80, 5274

44- E.K. FIELDS.- J.amer.Chem.Soc.- 1962, 84, 1744

45- A.G. DAVIES et T.N. MITCHELL.- J.Organometal.Chem., 1966, 6, 568

46- R.M.G. ROBERTS.- J.Organometal.Chem., 1969, 18, 307

47- R.M.G. ROBERTS.- J.Organometal.Chem., 1970, 24, 675

48- R.A. BENKESER, W.G. YOUNG, W.E. BROXTERMAN, D.A. JONES et S.J. PIASECZYNSKI.- J.amer.Chem.Soc. 1969, 91, 132

M. ANDRAC et C. PREVOST.- Bull.Soc.Chim., 1964, 2284

M. ANDRAC, F. GAUDEMAR, M. GAUDEMAR, B. GROSS, L. MIGINIAC, P. MIGINIAC et C. PREVOST.- Bull.Soc.Chim., 1963, 1385

W.G. YOUNG et J.D. ROBERTS.- J.amer.Chem.Soc., 1946, 68, 1472

49- H. FELKIN et G. ROUSSI.- Tetrahedron Letters, 1965, 4153

50- H. FELKIN et C. FRAJERMAN.- Tetrahedron Letters, 1970, 1045

51- H. FELKIN, Y. GAULT et G. ROUSSI.- Tetrahedron Letters, 1970, 26, 3761

52- H. FELKIN, C. FRAJERMAN et Y. GAULT.- Chem.Commun., 1966, 75

53- N.T. ANH.- Chem.Commun., 1968, 1089

54- Chemistry of acetylenes, Ed. H.G. VIEHE, M. DEKKER, New York, 1969

55- Y. GAULT et H. FELKIN.- Bull.Soc.Chim , 1960, 1342

56- H.E. ZIMMERMAN et M.D. TRAXLER.- J.amer Chem.Soc., 1957, 79, 1920

57- F.W. BACHELOR et R.K. BANSAL.- J.Org.Chem., 1969, 34, 3600

58- M. KARILA, M.L. CAPMAU et W. CHODKIEWITZ.-C.R.Acad.Sci., 1969, 269, 342

59- M. KARILA.- Thèse 3ème cycle, Paris 1971

60- H. FARNSWOTH et J. PEKOLA.- Ann.Chem., 1959, 31, 410

61- K.A. KOCHESKOV.- Ber., 1928, 61, 1659

62- H. GILMAN et W.B. KING.- J.amer.Chem.Soc., 1929, 51, 1213

63- H. GILAMN et S.D. ROSENBERG.- J.amer.Chem.Soc., 1953, 75, 3592

64- A. BYGDEN.- Silicium als vertreter des Kohlenstoffs Organischer, Verbindungen.Uppsala,1916, 74

65- M. PEREYRE.- Thèse Sciences, Bordeaux, 1965

66- J.A. VERDONE.- Ph.D.Thesis, Univ. of New Hampshire, 1963

67- C.H. KRAUS et W.N. GREER.- J.amer.Chem.Soc., 1922, 44, 2629

68- L.H. SOMMER, L.T. TYLER et F.C. WHITMORE.- J.amer.Chem.Soc., 1948, 70, 2872

69- D. SEYFERTH, T.F. JULA, H.D. DERTOUZOS et M. PEREYRE.- J.Organometal.Chem. 1968, 11, 63

70- R.F. CHAMBERS et D.C. SCHERER.- J.amer.Chem.Soc., 1926, 48, 1054

71- C. MOUREU et J.C. BONGRAND.- Ann.Chim., 1920, 14, 13

72- C. MOUREU et J.C. BONGRAND.- Ann.Chim., 1920, 14, 53

73- A.T. BLOMQUIST et E.C. WINSLOW. J.org.Chem., 1945, 10, 149

74- J. DE WOLF et L. VAN DE STRAETE.- Bull.Acad.Roy.Belg., 1935, 21, 216

75- D.T. MOWRY.- J.amer.Chem.Soc., 1947, 68, 573

76- H. GILMAN et J.W. MORTON Jr.- Organic Reactions, 1954, 8, 287

77- H. GILMAN , E.A. ZOELLNER et W.M. SELBY.- J.amer. Chem.Soc., 1932, 54, 1957

78- H. GILMAN, E.A. ZOELLNER et W.M. SELBY.- J.amer.Chem.Soc., 1933, 55, 1253

79- H. GILMAN et F.K. CARTLEDGE.- J.org.Chem., 1964, 2, 447

80- R.E. RICHARDS et T. SCHAEFFER,- Molecular Phys., 1958, 1, 331

81- L.J. BELLAMY.- The Infra-Red. Spectra of Complex Molecules, METHUEN, Londres 2ème édition, 132

82- M.L.JOSIEN et R. CALAS.- C.R.Acad.Sc., 1955, 240, 1641.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : REACTIVITE DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN ET DU SILICIUM VIS-A-VIS DE COMPOSES A LIAISONS ACETYLENIQUES OU ETHYLENIQUES ACTIVEES 5

Chapitre I : REACTIVITE DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN VIS-A-VIS DE COMPOSES A LIAISONS ACETYLENIQUES OU ETHYLENIQUES ACTIVEES 5

I - Esters et Nitriles acétyléniques 7

A/ Acetylénedicarboxylate de méthyle 7

B/ Dicyanoacétylène 12

C/ Propiolonitrile 13

D/ Résumé et Conclusion 17

II - Esters et Nitriles α-éthyléniques 18

A/ Esters α-éthyléniques 18

B/ Nitriles α-éthyléniques 18

Chapitre II : REACTIONS DE DERIVES ALLYLIQUES DU SILICIUM AVEC L'ACETYLENE DICARBOXYLATE DE METHYLE 21

I - Action de l'allyltriméthylsilane 21

II - Action du crotyltriméthylsilane 23

III - Conclusion 23

DEUXIEME PARTIE : ADDITION DE DERIVES CROTYLIQUES DE L'ETAIN AUX ALDEHYDES ETUDE STEREOCHIMIQUE 25

Chapitre I : ADDITION DE DERIVES CROTYLIQUES DE L'ETAIN AUX ALDEHYDES 29

I - Mise en évidence d'une transposition allylique 29

A/ Réaction du crotyltributylétain avec le chloral 29

B/ Réaction du crotyltributylétain avec d'autres aldéhydes 31

II - Conclusion

Chapitre II : ETUDE STEREOCHIMIQUE DE LA REACTION D'ADDITION 33

I - Réaction d'addition du crotyltributylétain au chloral et au dichloroacétaldéhyde 34

A/ Analyse des alcools diastéréoisomères par CPV 34

B/ Mise en évidence de la stéréospécificité de la réaction 38

II - Réaction d'addition du crotyltributylétain au benzaldéhyde et au parachlorobenzaldéhyde 41

A/ Analyse des alcools diastéréoisomères par RMN 41

B/ Mise en évidence de la stéréospécificité de la réaction 43

C/ Résumé 44

TROISIEME PARTIE : REACTIONS DE SUBSTITUTION DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN AVEC DES ALDEHYDES ET ESTERS α-HALOGENES 45

Chapitre I : REACTIONS DE SUBSTITUTION DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN AVEC DES ALDEHYDES α-HALOGENES 47

I - Résultats expérimentaux 47

A/ Réaction du crotyltributylétain avec le chloral 47

B/ Généralisation 48

II - Interprétation des résultats 50

A/ Formation d'aldéhyde à partir de l'adduit 50

B/ Formation d'aldéhyde à partir des réactifs initiaux 55

Chapitre II : REACTIONS DE SUBSTITUTION DE DERIVES ALLYLIQUES DE L'ETAIN AVEC DES ESTERS α-HALOGENES 59

I - Réactions de l'allyltributylétain avec les esters α-chlorés 59

A/ Réaction avec le trichloroacétate d'éthyle 59

B/ Réaction avec le dichloroacétate d'éthyle et le monochloroacétate d'éthyle 60

II - Réactions du crotyltributylétain avec les esters α-chlorés 61

A/ Réaction avec le trichloroacétate d'éthyle 61

B/ Réaction avec le dichloroacétate d'éthyle et le monochloroacétate d'éthyle 61

III - Réaction du crotyltributylétain avec le trifluoroacétate d'éthyle 62

QUATRIEME PARTIE : SUR LES MECANISMES DE REACTION DES COMPOSES ALLYLIQUES ORGANOSTANNIQUES 65

I - Rappels bibliographiques sur les mécanismes réactionnels en série organométallique allylique 69

A/ Dérivés allyliques organostanniques 69

B/ Réactifs de Grignard allyliques 70

II - Sur le mécanisme de l'addition des organostanniques allyliques aux acétyléniques 72

III - Sur le mécanisme de l'addition des organostanniques allyliques aux aldéhydes 74

A/ Mécanisme "ouvert" SE'_2 75

B/ Mécanisme "cyclique" SE'_i 78

IV - Sur le mécanisme de la substitution des halogénures par les organostanniques allyliques 84

RESUME ET CONCLUSION 89

PARTIE EXPERIMENTALE 91

I - Techniques Générales 95

II - Matières premières 99

III - Travail expérimental relatif à la Première Partie 105

IV - Travail expérimental relatif à la Deuxième Partie 119

V - Travail expérimental relatif à la Troisième Partie 131

BIBLIOGRAPHIE 149

Lu et Approuvé :

Bordeaux, le

Le Président de l'Université de Bordeaux I

J.M. AUBY